



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

**PŘIROZENÉ POŽÁRY BIOMASY A CHARAKTER EMISÍ
TĚCHTO ZDROJŮ**

NATURAL BIOMASS BURNING AND CHARACTER OF EMISSIONS OF THESE PROCESSES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Maňo

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radomír Chýlek

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Martin Maňo**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Energetika, procesy a životní prostředí
Vedoucí práce: **Ing. Radomír Chýlek**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Přirozené požáry biomasy a charakter emisí těchto zdrojů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Tato rešeršní práce se týká problematiky emisí vznikajících při přirozených požárech biomasy. Důraz bude kladen zejména na emise aerosolů, které vznikají při těchto přírodních jevech. Úvod práce bude pojednávat obecně o přírodních požárech biomasy ve světě a o jejich dopadech. V další části práce budou vyšetřovány faktory, které ovlivňují skladbu, velikost a složení aerosolů a také jejich dopad na živé organismy a životní prostředí. Také budou popsány způsoby, pomocí nichž lze rozhodnout o tom, zda je v prostředí zachycovaný aerosol antropogenního nebo přírodního původu. V poslední části se autor bude zabývat analýzou dat z měření reálného spalování biomasy, jehož se bude účastnit.

Cíle bakalářské práce:

Zpracování rešerše na téma přirozené požáry biomasy a jejich vlivy. Detailní popis aerosolových částic vznikajících při požárech biomasy (skladba, velikost, složení, dopady na životní prostředí). Experimentální měření emisí při venkovním spalování biomasy a analýza dat.

Seznam doporučené literatury:

TOMASI, Claudio, Sandro FUZZI a Alexander KOKHANOVSKY. Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate. Weinheim: Wiley-VCH, 2017. ISBN 978-3-527-33645-6.

HINDS, William C. Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles. New York: Wiley, 1999. ISBN 978-0-471-19410-1.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca sa týka problematiky emisií vznikajúcich pri prirodzených požiaroch biomasy. Dôraz sa bude klásť najmä na emisie aerosólov, ktoré vznikajú pri týchto prírodných javoch. Úvod práce bude pojednávať všeobecne o prírodných požiaroch biomasy vo svete a o ich dopadoch. V ďalšej časti práce budú vyšetrované faktory, ktoré ovplyvňujú skladbu, veľkosť a zloženie aerosólov a tiež ich vplyv na živé organizmy a životné prostredie. Tiež budú popísané spôsoby, pomocou ktorých možno rozhodnúť o tom, či sa v prostredí zachytáva aerosól antropogénneho alebo prírodného pôvodu. V poslednej časti sa autor bude zaoberať analýzou dát z merania reálneho spaľovania biomasy, ktorého sa bude zúčastňovať.

Kľúčové slová

požiar, biomasa, spaľovanie, častice

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the issue of emissions from natural biomass fires. Emphasis will be placed on aerosol emissions that occur during these natural phenomena. The introduction will discuss in general the natural fires of biomass in the world and their impacts. The next part of the work will investigate the factors that affect the composition, size and composition of aerosols, as well as their impact on living organisms and the environment. Methods will also be described for determining whether an aerosol trapped in the environment is of anthropogenic or natural origin. In the last part, the author will deal with the analysis of data from the measurement of real biomass combustion, in which he will participate.

Key words

fire, biomass, burning, particles

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

MAŇO, Martin. *Přirozené požáry biomasy a charakter emisí těchto zdrojů*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132455>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Radomír Chýlek.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu na tému **Přirozené požáry biomasy a charakter emisí těchto zdrojů** vypracoval samostatne s použitím odbornej literatúry a prameňov, uvedených v zozname, ktorý tvorí prílohu tejto práce.

.....
Dátum

.....
Martin Maňo

POĎAKOVANIE

Ďakujem týmto Ing. Radomírovi Chýlkovi za cenné rady a pripomienky, ktoré mi poskytol pri vypracovaní záverečnej práce.

OBSAH

ÚVOD	7
1 Přirozené požáry biomasy vo svete	8
1.1 Charakter požiarov biomasy	8
1.2 Boreálne lesné požiare	8
1.3 Požiare v dažďových pralesoch	8
1.4 Savanové požiare	9
1.5 Ročný úhrn emisií prírodnej biomasy	9
2 Charakteristické vlastnosti aerosolov biomasy	11
2.1 Typy častíc	11
2.1.1 Organické častice s alebo bez anorganických inklúzií (OP / I)	13
2.1.2 Dechtové guľôčky	14
2.1.3 Sadze	16
2.1.4 Častice draselných solí	17
2.1.5 Častice obsahujúce vápnik	18
2.1.6 Častice síranu amónneho	19
2.1.7 Ostatné typy častíc spaľenej biomasy	19
2.2 Veľkosť	21
2.3 Zloženie	22
2.3.1 Primárne a sekundárne aerosóly	23
2.4 Dopady na živé organizmy a životné prostredie	24
3 Výpočet emisných koncentrácií	26
3.1 Emisné pomery	26
3.2 Emisné faktory	27
4 Metódy analyzovania vzoriek biomasy	28
4.1 Extrakcia PAH	28
4.2 Extrakcia a molekulárne analýzy	28
4.3 Extrakcia a frakcionácia	28
4.4 Inštrumentálne analýzy	29
5 Antropogénne a prírodné emisie spaľovanej biomasy	30
5.1 Markery spaľovanej biomasy	30
5.1.1 Levoglukózan	30
5.2 Antropogénne aerosóly	31
5.3 Prírodné aerosóly	31
6 Experimentálne meranie reálneho spaľovania biomasy	33
6.1 OPS spektrometer Model 3330	33
6.1.1 Ako pracuje spektrometer	33
6.1.2 Princíp činnosti spektrometra	34
6.2 Meranie častíc zo spaľovania biomasy z domáceho prostredia	35
ZÁVER	38
ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	39
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK	43

ÚVOD

Spalování biomasy u lesných požárů je přirozeným procesem na této planetě, čeho důkazem sú zaznamenané vrstvy dreveného uhlia v sedimentárných rekordoch, ktoré vznikali už od čias karbónu. O niečo neskôr, keď nastala ľudská evolúcia, používanie ohňa šli ruka v ruke od počiatku nášho druhu v savanách a lesných oblastiach Afriky. Výsledkom je, že znečistenie ovzdušia z dymu z požiarov biomasy je stálym spoločníkom ľudstva už asi 2 milióny rokov a jeho starodávny vplyv na ľudské zdravie bol dokázaný už v usadeninách sadzí v pľúcach múmií. Vedecký výskum znečistenia ovzdušia sa spočiatku sústredil iba na spalovanie fosílnych palív a prvé priekopnícke práce o vplyve spalovania biomasy na chémiu atmosféry boli publikované až v 70. a začiatkom 80. rokov. Vedecký záujem o túto tému vzrástol, keď prvé odhady pyrogénnych emisií naznačili, že pre niektoré znečisťujúce látky v atmosfére môže spalovanie biomasy konkurovať použitiu fosílnych palív ako zdroja znečistenia ovzdušia a ukázalo sa, že tieto emisie môžu v dôsledku diaľkovej dopravy ovplyvniť veľké oblasti sveta.

Dymové aerosóly narúšajú regionálne a pravdepodobne globálne množstvo žiarenia svojimi účinkami rozptylu svetla a ich vplyvom na mikrofyzikálne procesy v oblakoch. Po veľkých požiarňých katastrofách v posledných rokoch a intenzívnom vedeckom úsilí v posledných desaťročiach si široká verejnosť aj vedecká komunita uvedomila, že emisie zo spalovania biomasy predstavujú veľké narušenie globálnej atmosférickej chémie, najmä v trópoch.

Vplyvy atmosférických častíc vrátane dymových častíc na globálne podnebie sú teraz veľmi znepokojujúce. Existuje teda potreba byť schopný kvantitatívne odlíšiť častice v atmosfére od dymu, prírodného pozadia a mnohých antropogénnych zdrojov, hlavne v mestských oblastiach. Zdá sa však, že v súčasnosti sa tempo globálnych požiarů zrýchlilo práve v dôsledku antropogénneho zásahu.

Záverečná časť je venovaná reálnemu experimentu spalovania biomasy v domácom prostredí a vyhodnocovaniu koncentrácií častíc PM_1 a PM_{10} pomocou optického spektrometra na detekciu veľkosti častíc Model 3330.

1 Přirozené požáry biomasy vo svete

1.1 Charakter požiarov biomasy

Spaľovanie biomasy je dôležitým zdrojom spaľovacích aerosólových častíc, ktoré sa nachádzajú hlavne v trópoch, kde nekontrolované procesy spaľovania spôsobujú veľké emisie týchto absorbujúcich častíc. Intenzita tohto zdroja sa líši nielen podľa typu vegetácie, ale aj podľa obsahu vlhkosti spáleného materiálu, teploty a vlhkosti prostredia a miestnej rýchlosti vetra. Môže byť porovnateľná s intenzitou v mestských priemyselných regiónoch, ako napríklad v prípade rozsiahleho spaľovania savany v suchom období v južnej Afrike, ktoré vedie k veľmi vysokým úrovňam regionálneho znečistenia, alebo počas obdobia horenia v Južnej Amerike, ktoré dosahuje najvyššiu intenzitu v septembri na veľkých plochách, aj keď je len čiastočne spôsobené prírodnými dejmi.

Odhaduje sa, že rastlinná oblasť rovná veľkosťou asi polovici Európy každý rok globálne zhorí kvôli prírodným lesným požiarom (mnohé vznikajú bleskom) alebo zámerným odlesňovaním (napr. v povodí Amazonky a v savanách južnej Afriky) spojeným s využívaním pôdy, pasením a používaním dreva na kúrenie a varenie (napr. v Afrike, Indii a juhovýchodnej Ázii). Niekoľko miliónov gramov častíc sa môže uvoľniť spaľovaním jedného hektára tropického lesa (10^4 m^2). Dymové aerosóly môžu spôsobiť tiež množstvo pozoruhodných optických atmosférických účinkov ako napríklad modrý mesiac a Slnko. [29]

1.2 Boreálne lesné požiare

Boreálne lesné požiare prispievajú až 20–50 % k pozorovaným koncentráciám čierneho uhlíka (BC) v Arktíde počas leta. Pri ukladaní na zem v týchto polárnych oblastiach pokrytých morským ľadom, snehovými poľami a ľadovcami sa častice dymu pochádzajúce z letných lesných požiarov v Severnej Amerike a na Sibíri často prenášajú do severnej Kanady, Grónska, na Svalbardy a do ďalších arktických oblastí, čo spôsobuje značné zmeny v albede (reflektivitě) povrchu. Napríklad počas leta 2004 horelo na Aljaške a v Kanade viac ako 5 miliónov hektárov boreálnych lesov a nasledoval enormný transport častíc dymu do Arktídy. Počas tejto epizódy boli namerané hodnoty optickej hrúbky aerosólu vyššej ako 0,2–0,3 na viditeľných vlnových dĺžkach na Summite (Grónsko) a Ny-Ålesund (Svalbardy) v júni a júli 2004, pričom vykazovali niektoré veľmi vysoké hodnoty presahujúce jednotkovú hodnotu v Barrow (Aljaška) v júni 2004. Odhaduje sa, že kombinovaný mechanizmus prepravy aerosólov lesných požiarov do vyšších zemepisných šírok a následná depozícia na vysoko albedové povrchy spôsobia zmenšenie zasnežených oblastí v Arktíde a nezanedbateľný pokles v povrchovom albede takýchto polárnych oblastí, čo vedie k významným zmenám v radiačnom rozpočte systému povrch-atmosféra. [29].

1.3 Požiare v dažďových pralesoch

Pre dažďové pralesy je typické striedanie období sucha a dažďov. Suché obdobie je charakterizované vyššou koncentráciou aerosólov v dôsledku vysokých emisií zo spaľovania dreva, zatiaľ čo mokré obdobie vykazuje nižšiu koncentráciu v dôsledku zníženého počtu požiarov, ako aj vyššej účinnosti odstraňovania aerosólu vlhkým prostredím. Distribúcia veľkosti kôrových prvkov, ako je vápnik, kremík, hliník a železo, predstavuje v supermikrónovom rozmedzí jednotný režim. Amónium vykazuje unimodálnu distribúciu s maximom v submikrónovom rozmedzí, kde kondenzáciou alebo oblakom vzniká dusičnan amónny a síran amónny. Na rozdiel od amónia, majú sírany a dusičnany v hrubej oblasti druhotný režim, a to v dôsledku kondenzácie oxidu siričitého a kyseliny dusičnej na hrubé častice obsahujúce alkalické látky. Dusičnanový supermikrónový režim sa pozoruje aj v iných lesných oblastiach, vrátane boreálnych lesov, kde je obmedzený počet koncentrácií jemných

částic a přítomnost alkalických látek v hrubom režime (morská sol') podporuje kondenzáciu prchavej kyseliny dusičnej na supermikrónových časticiach. V období sucha vykazujú OA („organic aerosol“ – organické aerosóly) maximum v submikrónovej oblasti, a to v dôsledku primárnych emisií spaľovania biomasy a SOA („secondary organic aerosol“ – sekundárne organické aerosóly), ako aj biogénnych emisií. V období dažďov je významná frakcia OA pozorovaná aj vo vnútri hrubých častíc. Veľkú časť tohto hrubého OA spôsobuje PBAP („primary biological aerosol particles“ – primárne biogénne aerosólové častice), hoci je prítomný aj príspevok z kondenzácie SOA. [29]

1.4 Savanové požiare

Savany sú typom krajiny oblasti, ktorá pozostáva zo zmesi rôznych druhov bylín a drevín a kde sú stromy a trávy rozptýlené po krajine. Spotreba paliva u biómov s nízkou hustotou biomasy, ako sú trávnaté porasty a savany, je menšia ako u biómov s vysokou hustotou biomasy, ako sú lesy. Avšak, najväčším zdrojom globálnych emisií uhlíka boli práve požiare v trávnatých porastoch a savanách (44%). V kombinácii s požiarimi v lesných porastoch tento súbor predstavoval 60% celkových globálnych emisií. To nie je prekvapujúce vzhľadom na významnú úlohu Afriky a Austrálie v globálnom rozpočte emisií, ktorej dominujú savany. [32]

1.5 Ročný úhrn emisií prírodnej biomasy

Lesné požiare a vypaľovanie lesných porastov prispievajú ročne na celom svete hmotnosťou častíc aerosólu od 3 do 150 Tg (teragramov) ročne. Podľa toho sa tok Φ_e (Tg yr^{-1}) vrátane celej atmosférickej záťaže dymu z lesných požiarov odhadoval na 5 až 150 Tg ročne. Asi 54 Tg uhlíkových aerosólov s aerodynamickým priemerom $a < 2 \mu\text{m}$ sa ročne uvoľní do atmosféry spaľovaním prírodnej biomasy, z toho 28 Tg ročne severná pologuľa a 26 Tg ročne na južnej pologuli. Tento odhad emisného toku je relatívne malý v porovnaní s celkovými aerosólmi tvorenými zo všetkých prírodných a antropogénnych zdrojov. Zlomok rovnajúci sa asi 10%, a teda až asi 6 Tg ročne, sa pripisuje uhlíkatým časticiam, ktoré pozostávajú hlavne z EC (elementárny uhlík), ktoré zvyčajne neprchajú pod teplotou 550°C . Na obrázku 1.1 je celkový tok Φ_e primárneho organického aerosólu z lesných požiarov sa rovná 44,4 Tg ročne, zatiaľ čo tok Φ_e pre organické častice spaľujúce biomasu sa odhaduje od 26 do 70 Tg ročne (viz. tab. 1.1). Toto hodnotenie veľmi dobre súhlasí s inou štúdiou, ktorá odhadla že organické častice odlišné od EC, sa vylučujú do atmosféry v množstve približne 48 Tg za rok na globálnej úrovni. [2][30]

Tab. 1.1: Odhady ročných tokov emisii (merané v teragrame za rok ($1 \text{ Tg yr}^{-1} = 10^6 \text{ t yr}^{-1}$)
prírodných aerosólov v globálnom meradle z rôznych zdrojov, ktoré sa nachádzajú v
literatúre za posledných 15 rokov. [2] [8] [9] [11] [13] [14] [15] [19] [21] [24] [30] [36]

Prírodné častice	Ročný globálny tok emisii (Tg yr ⁻¹)
Morská soľ (veľkosti <16 µm)	3344 (IPCC, 2001)
Morská soľ (veľkosti <1 µm)	54 (IPCC, 2001)
Morská soľ (1-16 µm)	3290 (IPCC, 2001)
Morská soľ (celkovo)	10 100 (Gong, Barrie, a Lazare, 2002), 3300 (Jaenicke, 2005), 7804 (Tsigaridis et al., 2006), 3000 - 20 000 (Andreae a Rosenfeld, 2008)
Minerálny prach (<20 µm)	2150 (IPCC, 2001)
Minerálny prach (<1 µm)	110 (IPCC, 2001)
Minerálny prach (1 - 2 µm)	290 (IPCC, 2001)
Minerálny prach (2 - 20 µm)	1750 (IPCC, 2001)
Minerálny prach (0,1 - 10 µm)	1000 - 2150 (priemer = 1490) (Zender, Brian, a Newman, 2003)
Minerálny prach (celkovo)	2000 (Jaenicke, 2005), 1704 (Tsigaridis et al., 2006), 1000-2150 (Andreae a Rosenfeld, 2008)
Vulkanický prach (len hrubé častice)	30 (Seinfeld a Pandis, 1998)
Sulfáty z vulkanického SO ₂	10 (Hobbs, 2000)
Vulkanické sulfáty (ako NH ₄ HSO ₄)	21 (IPCC, 2001)
Vulkanické SO ₂	9,2 (Tsigaridis et al., 2006)
Kozmický prach vo vrchnej mezofére	3×10^{-2} až $1,1 \times 10^{-1}$ (Plane, 2012)
Kozmický prach vo strednej mezofére	2×10^{-3} až 2×10^{-2} (Plane, 2012), $1,5 \times 10^{-4}$ až 4×10^{-2} (Gardner et al., 2014)
Biogénny aerosól	1000 (Jaenicke, 2005)
Biogénny sulfát (ako NH ₄ HSO ₄)	57 (IPCC, 2001)
Biogénne uhlíkaté aerosóly (> 1 µm)	56 (IPCC, 2001)
Biogénne primárne organické aerosóly	15-70 (Andreae a Rosenfeld, 2008)
Biogénne VOC („volatile organic compound“- prchavé organické zlúčeniny)	16 (IPCC, 2001)
Sekundárne organické aerosóly z biogénnych VOC	11,2 (Chung a Seinfeld, 2002)
Sekundárne organické aerosóly	2,5 - 83 (Andreae a Rosenfeld, 2008)
Sulfáty (zo všetkých prírodných primárnych aj sekundárnych zdrojov)	107 - 374 (Andreae a Rosenfeld, 2008)
Nitráty (celkovo, zo všetkých prírodných primárnych aj sekundárnych zdrojov)	12 - 27 (Andreae a Rosenfeld, 2008)
Sekundárne sulfáty z dimetylsulfátu	12,4 (Liao et al., 2003), 18,5 (Tsigaridis et al., 2006)
Uhlíkaté aerosóly zo spaľovania biomasy (<2 µm)	54 (IPCC, 2001)
Primárne organické aerosóly	44,4 (Tsigaridis et al., 2006)
Organické častice zo spaľovania biomasy	26 - 70 (Andreae a Rosenfeld, 2008)
Celkové prírodné častice všetkých veľkostí	5875 (IPCC, 2001), 4200 - 22 800 (Andreae a Rosenfeld, 2008), vrátane United Nations (1979) odhadu vulkanického odpadu

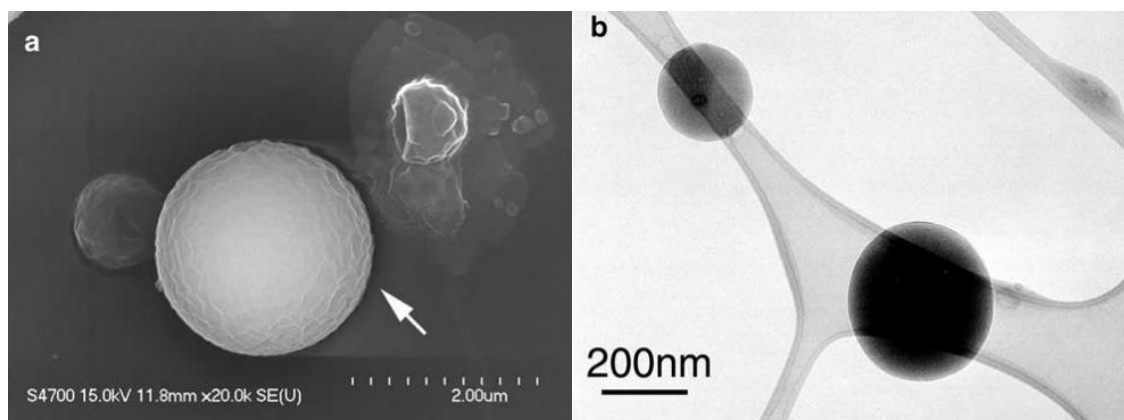
2 Charakteristické vlastnosti aerosolov biomasy

Medzi hlavné typy aerosólov v dyme zo spaľovania biomasy patria soli KCl, K₂SO₄ a KNO₃, organické častice, dechtové guľôčky, sadze a častice nesúce vápnik. Prítomné je tiež menšie množstvo morskej soli a minerálov a menšie množstvo síranu amónneho. Emisie častíc sa menia podľa spálených typov vegetácie a intenzity horenia (horiace alebo tlejúce). Veľké množstvá agregátov sadzí sa tvoria plameňom požiaru trávy.

2.1 Typy častíc

Emisie zo spaľovania vegetácie zahŕňajú elementárny uhlík (EC) a organický uhlík (OC), ako aj ďalšie časticové látky spolu s plynmi, ako sú CO₂, CO, NO_x, CH₄ a nemetánové uhľovodíky (NMHC). Elementárny uhlík (EC) je najodolnejšia časť uhlíkatých aerosólových častíc, ktorá nad určitou meznou hodnotou oxiduje v spaľovacích experimentoch. Často sa však nazýva „voľný uhlík“ alebo „grafitický“ a najčastejšie „čierny uhlík“ (BC- black carbon). Zároveň je produktom spaľovania schopným silne absorbovať prichádzajúce slnečné žiarenie v celom rozsahu viditeľných vlnových dĺžok. Pre elementárny uhlík (EC) a organický uhlík (OC) sa používa spoločný termín „sadze“ a označuje primárne častice produkované spaľovacími procesmi.

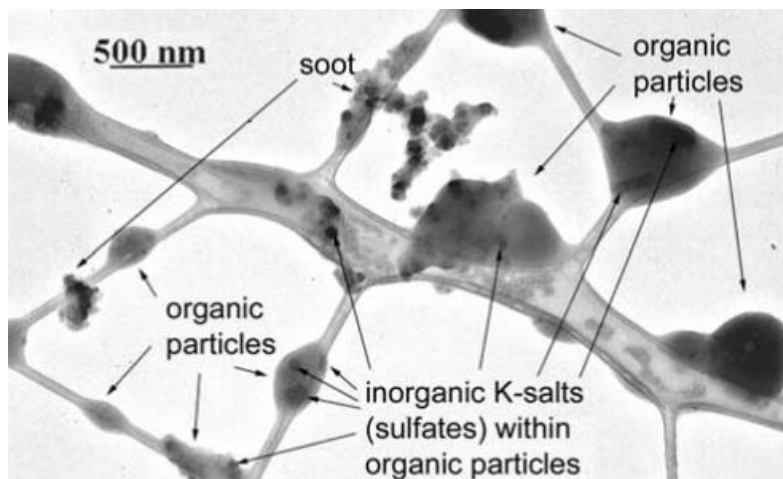
Tieto častice majú charakteristickú štruktúru pozostávajúcu z vrstiev podobných grafénu, ktoré sú zabalené do (i) guľôčok s priermi rovnajúcimi sa desiatkam nanometrov a pripomínajúcich nano-cibule a (ii) agregátov guľôčok tvoriacich rozvetvené alebo kompaktné zhľuky. V literatúre je k dispozícii množstvo príkladov takýchto zložitých vrstvených štruktúr a agregátov sférických častíc ilustrovaných pomocou obrazov SEM aj TEM vytvorených pre vzorky častíc zhromaždené počas rôznych epizód požiaru (viz. obr. 2.1) : (a) počas požiaru rezervácie Madikwe Game Reserve (Južná Afrika) 20. augusta 2000, boli zhotovené SEM snímky dechtovej gule v mladom dyme a agregátov sadzí v mladom dyme; (b) v regióne Timbavati (Južná Afrika) počas požiaru 7. septembra 2000, boli vytvorené TEM snímky (i) dechtových guľôčok zo zostarnutého dymu zhromaždených po vetre z požiaru Timbavati spolu s časticami draselnej soli s organickými povlakmi a väčšinou kryštály KCl v mladom dyme, ktoré sa starnutím dymu transformovali na síran a dusičnan draselný, a ii) draselné soli, ktoré vytvorili inklúzie v organických časticiach; (c) v Krugerovom národnom parku (Južná Afrika) počas požiaru 17. augusta 2000, boli prítomné v dymových aj oparových časticiach, zistené pomocou TEM snímok (i) typickej časti vzorky mladého dymu z tlejúceho a horiaceho ohňa, v ktorom je väčšina častíc uhlíkatá (organická) s anorganickými K-síranovými inklúziami, ii) jednotlivé guľôčky pozostávajúce z grafických vrstiev a iii) niekoľko grafitových jadier veľkosti nanometrov vo vnútri sadzovej gule (viz. obr. 2.2). [29]



Obr. 2.1: a) Snímka dehtovej gule (šípkou) v mladom dyme z ohňa Madikwe Game Reserve v Južnej Afrike 20. augusta 2000; b) TEM snímka dehtových gúl vo veku dymu 16 km po vetre od požiaru Timbavati 7. septembra 2000. [18]

Počas toho istého merania boli zistené tiež tri odlišné typy uhlíkatých častíc nájdené väčšinou vo vzorkách dymu: i) častice s anorganickými (K-sol'nými) inklúziami; ii) takzvané dehtové guľe, ktoré tvoria nový a charakteristický typ častíc produkovaných emisiami zo spaľovania biomasy; a (iii) častice sadzí.

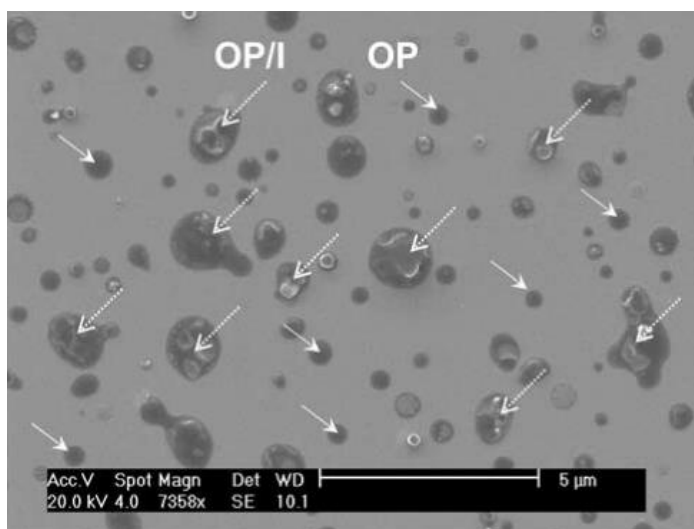
Pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie s vysokým rozlíšením (HRTEM) sa dá zreteľne pozorovať, že lesné a savanové požiare generujú veľké množstvo častíc sadzí, agregátov uhlíkatých častíc, grafitových nanočastíc a takzvaných dehtových gúl, pretože tento prístroj môže poskytnúť užitočné diagnózy na identifikáciu sadzí v komplexných vnútorne zmiešaných časticiach. Relatívna koncentrácia organických častíc má najvyššie hodnoty v mladom dyme, zatiaľ čo dehtové guľe sú dominantné v stredne starom dyme z tlejúceho ohňa s $\Delta t_L = \sim 1$ h. Zistilo sa, že horiace požiare emitujú relatívne viac častíc sadzí ako tlejúce požiare, ale sadze boli minoritnou súčasťou všetkých takto študovaných oblakov. Pozorovalo sa, že ďalšie účinky starnutia spôsobujú akumuláciu síranu na organických a sadzových časticiach, čo naznačuje veľký počet vnútorne zmiešaných organických / síranových častíc zaznamenaných v prípadoch oparov. Externe zmiešané častice síranu amónneho dominujú v medzných vrstvách oparu, zatiaľ čo organické / síranové častice boli najhojnejším typom v hornej časti oparov. Merania tiež ukázali, že horné vrstvy oparov boli silnejšie ovplyvnené dymom z biomasy ako medzné vrstvy. Častice všetkých vyššie uvedených druhov sa zvyčajne nachádzajú vo vysokých koncentráciách, za stabilných meteorologických podmienok pretrvávajúcích v atmosférickej prízemnej vrstve, v oblastiach postihnutých lesným a savanovým ohňom. [29]



Obr. 2.2: Typická část vzorky mladého dymu z tlejúceho a horiaceho ohňa. Väčšina častíc je uhlíkatá (organická) s anorganickými draselno-síranovými inklúziími. [22]

2.1.1 Organické častice s alebo bez anorganických inklúzií (OP / I)

Najpočetnejší typ pozorovaných častíc zodpovedá organickým časticiam s alebo bez inklúzií (OP / I). Zhruba 46% OP nemalo inklúzie. Na SEM snímke (viz. obr. 2.3) možno rozlíšiť tmavé časti, ktoré obsahujú uhlík, kyslík a dusík a svetlé inklúzie, ktoré indikujú prítomnosť draslíka, síry, chlóru, kremíka a sodíka. [10]



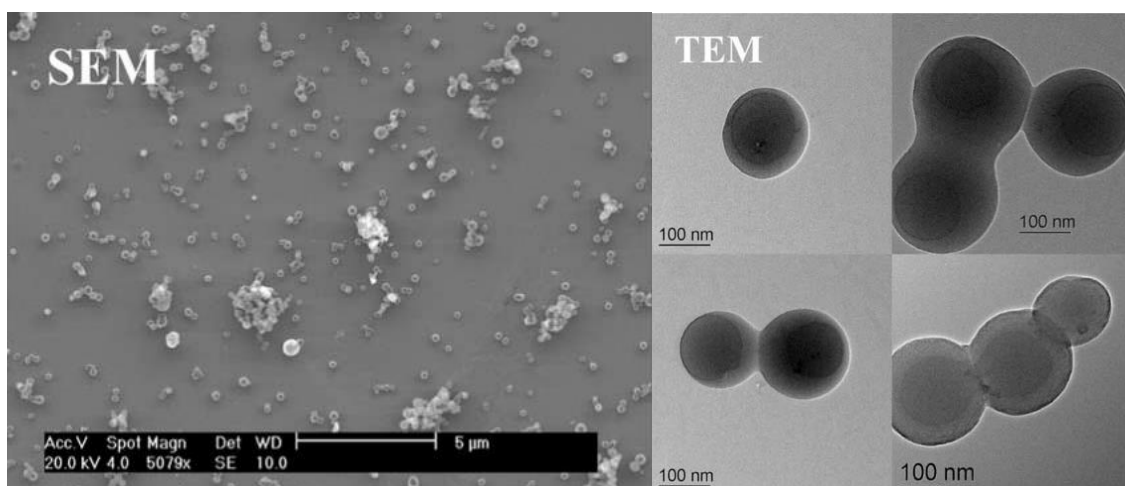
Obr. 2.3: Organické častice s (OP / I) a bez inklúzií (OP). Častice bez inklúzií sú zobrazené plnými šípkami a častice s inklúziími sú zobrazené čiarkovanými šípkami [10]

Organické častice s anorganickými inklúziími sú zložené z veľkého množstva uhlíkatých častíc a kryštalických, viditeľných anorganických zložiek. Ich anorganickú časť tvoria primárne kryštalické soli draslíka, predovšetkým buď KCl alebo K_2SO_4 , ale prítomnosť KNO_3 je tiež niekedy pozorovaná. Zloženie anorganických inklúzií sa mení s vekom dymu a pravdepodobne s typom spálenej vegetácie. Pomer hmotnosti anorganických inklúzií k hmotnosti celej častice je veľmi rôznorodá, ale väčšia časť hmotnosti častice je uhlíkatá. [22]

2.1.2 Dehtové guľôčky

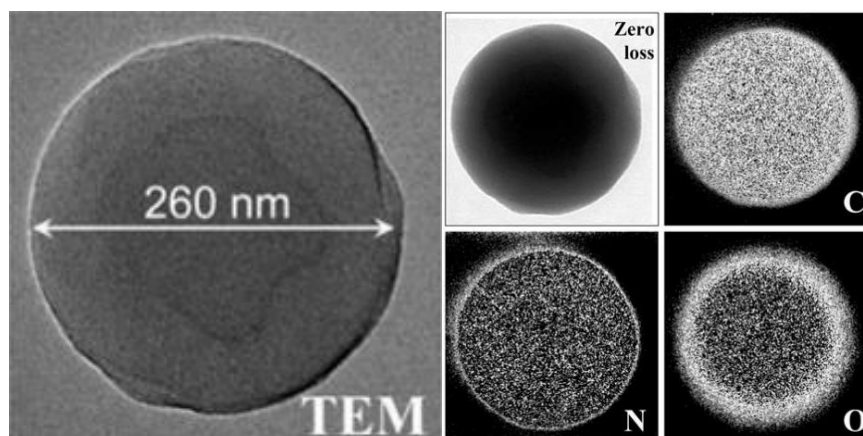
Amorfne uhlíkové guľôčky, odlišné od sadzí pravdepodobne zodpovedajú medzistupňu starnutia organických častíc zo spaľovania biomasy. Poskytujú tiež mechanizmus tvorby plynu na častice, ktorý naznačuje, že dehtové guľôčky sú vysokomolekulárne druhy organických polymérov, o ktorých sa predpokladá, že sú nerozpustné vo vode a môžu mierne absorbovať viditeľné spektrum.

Sú druhým najpozorovanejším typom častíc (TB – tar balls). Dehtové guľe sú na obrázkoch SEM a TEM ľahko rozpoznateľné podľa sférického tvaru a morfológie amorfného uhlíka (viz. obr. 2.4). Rovnako ako OP/I aj TB pozostávajú z C a O a pravdepodobne N, so stopovými množstvami S, K, Cl, Si a Na. Vnútorne zmiešanie dehtových guľ s inými typmi častíc bolo pozorované zriedka. [10]



Obr. 2.4: SEM a TEM obrázky dehtovej guľe (TB). Dehtové guľe sa zobrazujú ako jednotlivé sférické častice, ako aj v aglomerátoch. [10]

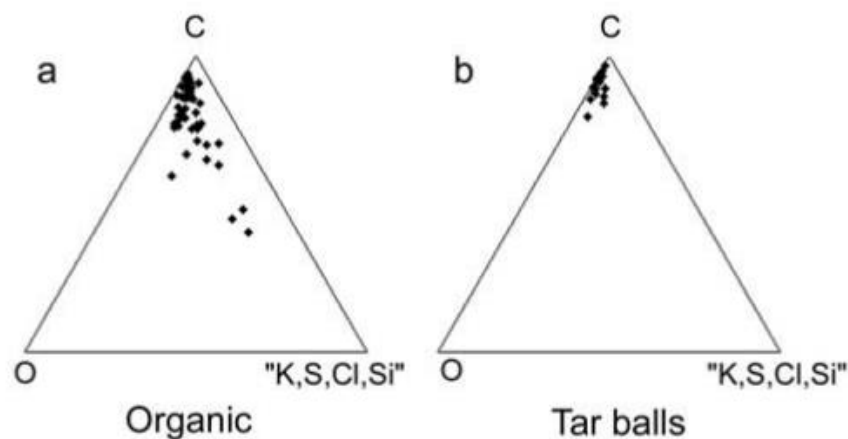
Vnútorňa štruktúra obsahuje guľové jadro a vonkajší plášť. Uhlík a kyslík je skoro vždy rovnomerne rozložený v celom objeme. Avšak mapy založené na spektrometrii strát elektrónovej energie (viz. obr. 2.5) ukazujú, že zatiaľ čo distribúcia C a prípadne N v dehtových guľkách je dosť homogénna, koncentrácia O je silne zastúpená často vo vonkajšej ~30 nm vrstve častice. [10]



Obr. 2.5: Obrázok TEM a mapy EELS guľových častíc dehtu z mapy nulových strát jasného poľa, uhlíkovej mapy, dusíkovej mapy a kyslíkovej mapy. [10]

Rozdiel medzi organickými a dehtovými guľami je do istej miery zanedbateľný, pretože morfológia aj zloženie týchto dvoch skupín sa prekrývajú. Niektoré častice priradené skupine dehtových guľôčok na základe ich nedostatku viditeľných inklúzií majú mierne pretiahnuté tvary a organické častice, ktoré obsahujú inklúzie, môžu mať sférickú morfológiu. Napriek tomu, keď sa tieto dva typy častíc rozlišujú na základe ich morfológie a prítomnosti alebo nedostatku viditeľných inklúzií, výsledné dve skupiny vykazujú zreteľný rozdiel v zložení (viz. obr. 2.6): vo všeobecnosti obsahujú organické častice vyššiu koncentráciu prvkov iných ako C a O ako dehtové guľôčky. [22]

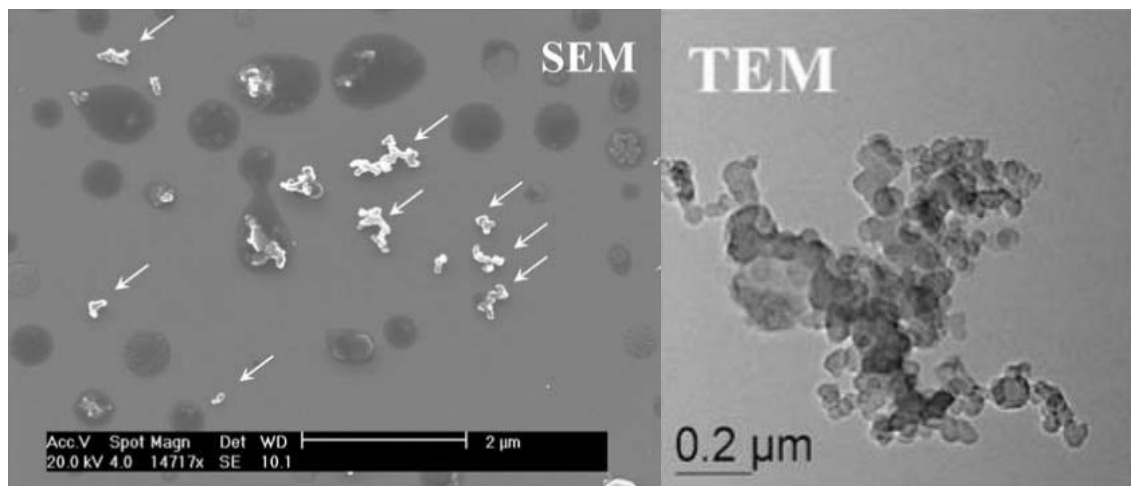
Dehtové guľôčky a organické častice mali podobné priemery v rozmedzí od 50 do 500 nm, pričom niekoľko častíc bolo väčších ako 1 μm . [18]



Obr. 2.6: C, O a „ostatné prvky“ (vrátane K, Cl, Si a S) obsah (a) organických a (b) dehtových guľových častíc. Trojuholníky v bodoch (a) a (b) obsahujú údaje od 53 respektíve 24 častíc a všetky analýzy boli získané z mladého a zostarnutého dymu tlejúceho ohňa. [22]

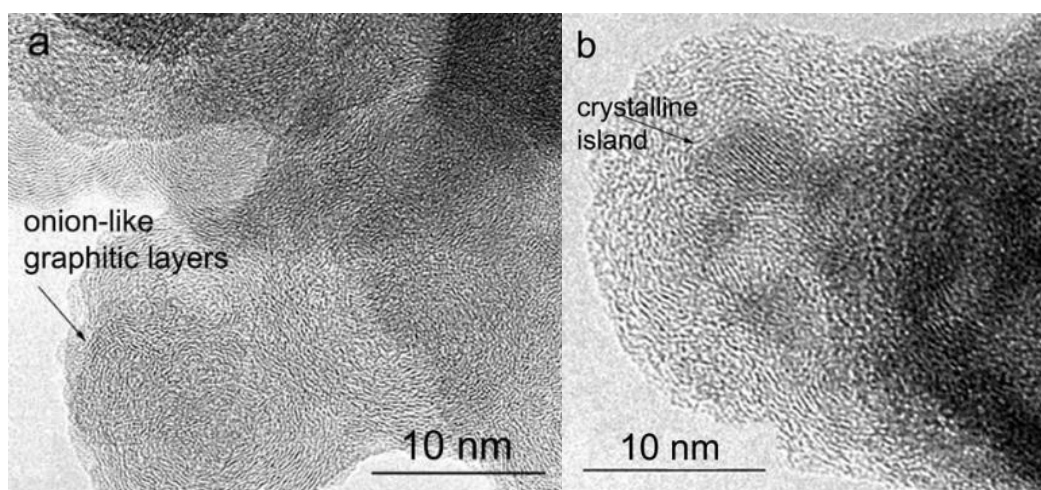
2.1.3 Sadze

Částice sadzí sa dajú rozlíšiť podľa svojej jedinečnej morfológie. Skladajú sa z agregátov reťazcov jednotlivých guľôčok o veľkosti 20–50 nm. Tieto guľôčky sú zložené z koncentrických zakrivených grafitových vrstiev podobných vrstvám cibule (viz. obr. 2.8). Zostarnuté, zrútené sadze môžu byť prítomné ako inklúzie organických častíc, čo naznačuje vzhľad niektorých častíc (viz. obr. 2.7). [10]



Obr. 2.7: Typické častice sadzí zo snímok SEM, TEM a HRTEM. Šípky ukazujú na častice sadzí. [10]

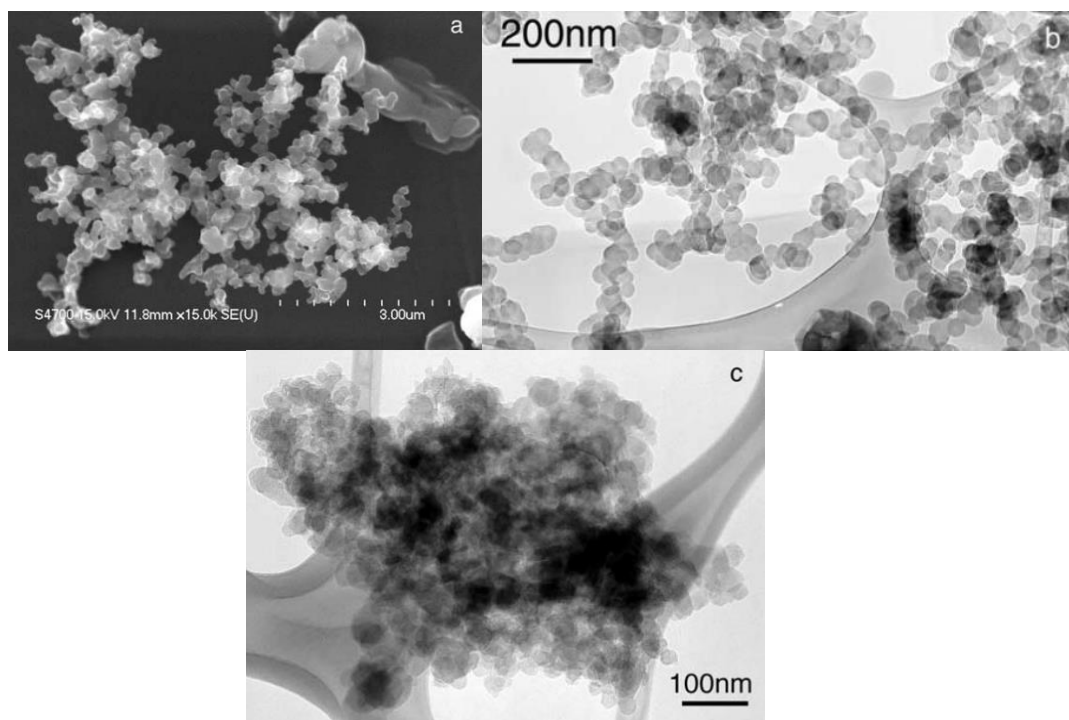
Sadze majú zreteľnú mikroštruktúru: jednotlivé guľôčky sú vyrobené z takmer sústredných, ale zvlnených grafitových vrstiev, obalených rovnako ako vrstvy cibule (viz. obr. 2.8a). V porovnaní s časticami sadzí zo spaľovania fosílnych palív, majú sadze biomasy pomerne usporiadané mikroštruktúry a niektoré častice dokonca obsahovali malé ostrovčeky kryštalického materiálu (viz. obr. 2.8b). Svetelná absorpcia sadzí sa zvyšuje s kryštalinitou. Ďalším typickým znakom sadzí je rovnomerné rozloženie a menší obsah Si. [22]



Obr. 2.8: Obrázky TEM s vysokým rozlíšením, ktoré ukazujú zreteľnú mikroštruktúru sadzí. (a) Jednotlivé guľôčky pozostávajú z turbostratických grafitických vrstiev. (b) Niekoľko grafitových jadier o veľkosti nanometrov v sadzi [22]

Obsah sadzí sa v rôznych vzorkách dymu veľmi líši. Väčšina agregátov sadzí obsahovala K a niektoré obsahovali menšie množstvo Si. Výsledky spektroskopie straty energie elektrónov

s vysokým priestorovým rozlíšením (EELS) ukázali chemickú heterogenitu dokonca aj v rámci jedného agregátu s rôznym obsahom draslíka v rôznych sférach sadzí. Niektoré častice sadzí tvoria agregáty s organickými časticami a draselnými soľami (viz. obr. 2.9). [18]

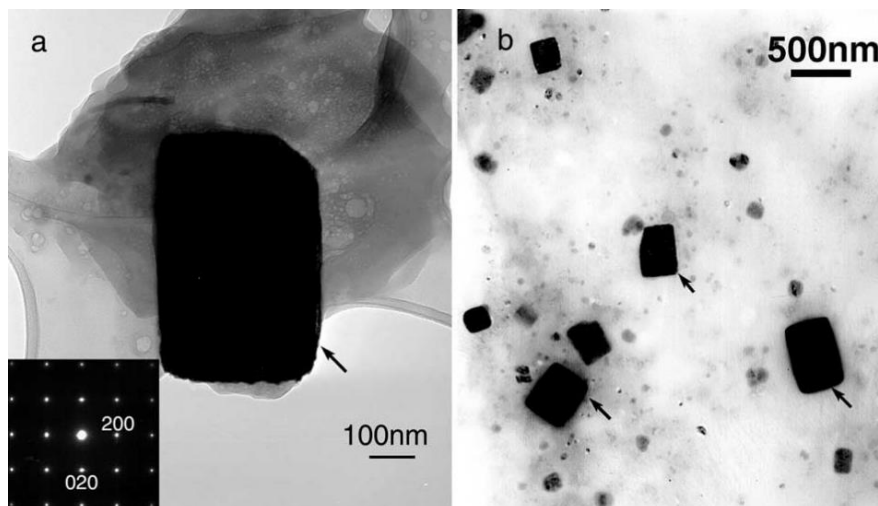


Obr. 2.9: a) obraz agregátov sadzí v mladom dyme z ohňa Madikwe Game Reserve v Južnej Afrike 20. augusta 2000; b) snímka TEM reťazových agregátov sadzí v horiacom dyme z požiaru dambo neďaleko Zambie v Kaome 5. septembra 2000; c) Obrázok TEM kompaktného agregátu sadzí v regionálnom opare neďaleko Skukusy v Južnej Afrike 22. augusta 2000. [18]

2.1.4 Častice draselných solí

Draselné soli sú najväčším zástupcom anorganických aerosólových zložiek v dyme zo spaľovania biomasy. Zahŕňali KCl, K_2SO_4 , KNO_3 a menší podiel síranov obsahujúcich draslík a vápnik s premenlivými pomermi K / Ca. Väčšina z nich mala amorfné organické povlaky alebo tvorila malé inklúzie v organických časticiach (viz. obr. 2.10).

Pohybovali sa v priemere od 20 nm do 1,5 μm, najviac od 100 do 600 nm. Väčšina častíc KCl mala euhedral morfológiu a niektoré boli zaoblené. Niektoré zaoblené častice obsahovali draslík a chlór. Tieto častice boli pravdepodobne zmesou KCl a NH_4Cl , ktoré sa tvorili reakciami chlóru a NH_3 emitovaného z ohňa. Niektoré kryštály síranu a dusičnanu draselného boli obdĺžnikové alebo zaoblené, ale väčšina mala nepravidelný tvar. Na potvrdenie ich kryštalinity sa získali difrakčné obrazce vybraných oblastí KCl a K_2SO_4 . Výskyt KNO_3 bol odvodený z prvkov prítomných v analýzach EDS. Vysoký výskyt draselných solí sa pozoroval pri vegetačných požiaroch v povodí Amazonky, kde K^+ , Cl^- a SO_4^{2-} boli dominantnými druhmi v aerosólových časticiach v oblakoch z týchto požiarov. Draslík a chlór sú organicky viazané alebo prítomné v tekutinách vegetácie. Prchavosť a reakcie elementárnych zložiek vo vegetácii počas horenia vedú k nukleácii a kondenzácii častíc draselnej soli. [18]

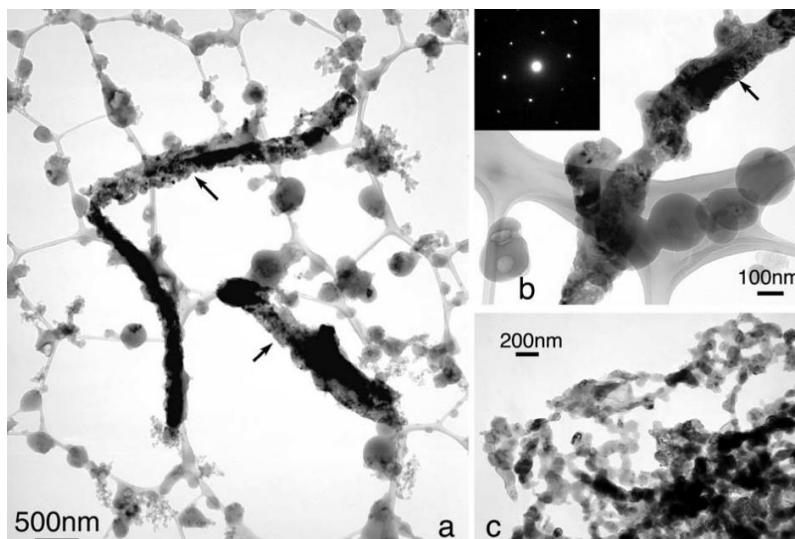


Obr. 2.10: TEM snímky euhedrálních (dobře tvarovaných) kryštálů KCl (šípky) v mladom dyme z horiacich ohňov. Kryštály sú vnútorne zmiešané s organickými materiálmi. a) častice v dyme z požiaru Game Reserve Madikwe v Južnej Afrike 20. augusta 2000; (b) častice v dyme z požiaru Timbavati 7. septembra 2000. Vložka v písmene a) je vzorom SAED veľkého kryštálu KCl, ktorý ukazuje jeho [001] orientáciu. [18]

2.1.5 Častice obsahujúce vápnik

Vo vzorkách dymu boli prítomné veľké agregáty častíc nesúcich vápnik a dĺžky agregátov boli v rozmedzí od 2 do 15 mm. Častice nesúce vápnik boli veľmi jemnozrnné, s priermi v rozmedzí od 50 do 300 nm, aj keď niektoré boli až do 500 nm (viz. obr. 2.11). Väčšina bola kryštalická a niektoré obsahovali horčík a draslík.

Na základe zloženia a vzorcov SAED častice nesúce vápnik zahŕňali uhličitaný aragonit a kalcit, síran (sadra) a fosfát vo forme apatitu. Analýzy EDS (energiovo disperzná spektrometria) niektorých agregátov preukázali chemickú heterogenitu, takže rôzne časti agregátov pravdepodobne obsahovali rôzne zmesi CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , a SO_4^{2-} . Niektoré agregáty boli interne zmiešané s organickými časticami. Pretože uhličitan, síran a fosforečnan vápenatý áno nie sú ľahko rozpustné, ich morfológie pozorované v TEM by sa nemali líšiť od morfológií v atmosfére. Aglomerácia jemných častíc nesúcich Ca bola pozorovaná v silne aj mierne zaťažených oblastiach na mriežkach a počas TEM analýzy sa nezmenila. Z toho vyplýva, že agregácia častíc nesúcich Ca nebola výsledkom zberu na mriežkach alebo artefaktu TEM analýzy. Veľké agregáty uhličitanu, síranu a fosforečnanu vápenatého neboli v predchádzajúcich štúdiách o aerosóloch zo spaľovania biomasy zaznamenané. Síran vápenatý a síran obsahujúci draslík aj vápnik sa pozorovali v dyme z požiarov afrických saván a mokradí a uvádzalo sa, že pochádzajú zo spaľovania biomasy. Boli však opísané ako menej ako 1 mm kryštály, namiesto toho, aby tvorili veľké agregáty, ako sme pozorovali. Morfológia a veľkosť jemných zŕn častíc nesúcich vápnik vo vzorkách dymu naznačujú, že nejde o minerálny prach. Z toho možno vyvodit' záver, že počas procesu horenia kondenzujú z prvkov spálenej vegetácie. Je však potrebné ďalej pracovať na potvrdení vegetatívneho zdroja. Častice nesúce vápnik boli vo vzorkách dymu bežné, zriedka sa však vyskytovali v oparoch. Tento nedostatok môže byť spôsobený veľkými veľkosťami agregátov a tak ich krátkym časom zdržania v atmosfére. [6]



Obr. 2.11: TEM snímky agregátů částic bohatých na vápník. a) Velké zhledy jemných částic síranu vápenatého a fosforečnanu vápenatých v dýme z požiaru dambo neďaleko Zambie v Kaome 5. septembra 2000. Väčšina častíc obsahuje tiež premenlivé množstvo draslíka a horčíka a je zmiešaná so sadzami vnútorne alebo zvonka a organickými časticami s inklúziami draselnej soli; b) Častice uhličitanu vápenatého (šípky) agregované s dechtovými guľkami v staršom dýme 8 až 37 km po vetre od požiaru Timbavati v Južnej Afrike 7. septembra 2000. Väčšina CaCO_3 je kalcit, čo potvrdzuje vložený vzor SAED; c) Agregáty častíc CaCO_3 v dýme zhromaždené v blízkosti ohňa Timbavati v Južnej Afrike 7. septembra 2000. Väčšina častíc v c) sú kryštály aragonitu. [18]

2.1.6 Častice síranu amónneho

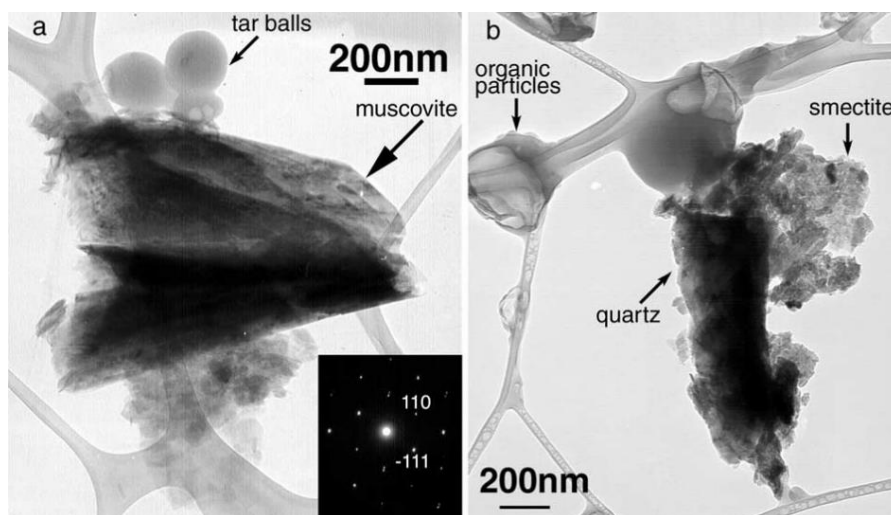
Síran amónny je hlavným typom častíc vo vzorkách oparu, ale takmer vôbec sa nevyskytuje vo vzorkách dymu. Častice síranu amónneho sa dajú ľahko identifikovať podľa citlivosti na elektrónový lúč: rozložia sa pod intenzívnym lúčom a zanechajú po sebe uhlíkatý zvyšok, ktorý pôvodne tvoril povlak na síranu. Takéto vnútorné zmesi síranov a organických zlúčenín boli pozorované v širokej škále kontinentálnych a morských aerosólov. Relatívna hrúbka uhlíkatého povlaku je premenlivá a jeho prítomnosť naznačuje, že sírany a organické zlúčeniny buď kondenzovali spolu, alebo sa organický materiál vytvoril na už existujúcich síranových časticiach. Veľká časť častíc síranu amónneho v niekoľkých vzorkách oparu bola vnútorne zmiešaná buď so sadzami, alebo s organickými časticami, alebo s oboma. Vo vzorkách z Namíbie boli submikrometrové častice morskej soli tiež zmiešané so síranom amónnym. [22]

2.1.7 Ostatné typy častíc spálenej biomasy

Dymy a opary zo spálenej biomasy obsahujú tiež hrubé aerosólové častice pozostávajúce hlavne z minerálneho prachu a morskej soli, väčšina s priermi väčšími ako 2 μm . V porovnaní s vysokým výskytom uhlíkatých častíc a solí draslíka sa v dymových oblakoch vyskytlo iba malé množstvo minerálneho prachu a morskej soli. Hlavnými minerálmi boli kremeň, muskovit, smektit, illit a rutil (viz. obr. 2.12). Niektoré boli agregované s morskou soľou, organickými časticami a dechtovými guľkami.

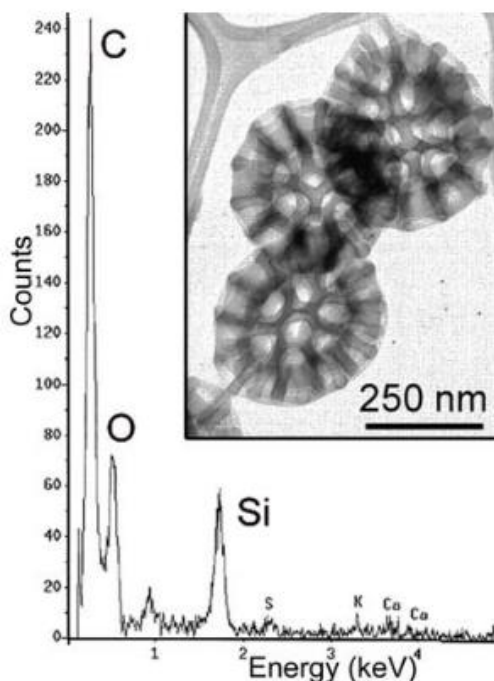
Vo vzorkách sa vyskytli častice morskej soli ovplyvnené morským vzduchom. Môžu byť identifikované podľa konštantných pomerov Na, Mg, K a Ca. Častice morskej soli mali zvyčajne priemery 1–3 μm a ich obsahy Cl a S boli rôzne, v závislosti od toho, ako boli staré.

[22] Na základě zloženia a vzorov SAED sa odvodilo, že väčšina NaCl v časticiach morskej soli čiastočne alebo úplne reagovala na Na_2SO_4 a NaNO_3 , pravdepodobne v dôsledku reakcií s kyselinou sírovou, kyselinou dusičnou a/alebo NO_x v priebehu dopravy ovzduším. Minerály v dymových oblakoch sa mohli usadiť na vegetácii pred požiarom a potom boli resuspendované v oblaku počas horenia. Intenzívne požiare môžu mobilizovať pôdny prach zo zeme. [18]



Obr. 2.12: TEM snímky minerálneho prachu z regionálneho oparu nad Južnou Afrikou 22. augusta 2000. a) častice muskovitu s dechtovými guľkami; b) kremeň agregovaný so smektitom a organickými časticami. Väčšina organických častíc je vnútorne zmiešaná so soľami K, ktoré boli poškodené elektrónovým lúčom. [18]

V niekoľkých vzorkách sa tiež vyskytli častice so zaujímavými morfológiami podobnými kvetom (viz. obr. 2.13). Pozostávali väčšinou z C a O a obsahovali tiež značný Si. Zdá sa, že sú biogénneho pôvodu, aj keď je potrebné ešte určiť ich presný pôvod. Najhojnejšie sa vyskytovali vo vzorke oparu zhromaždenej v rezervácii Medikwe Game Reserve, ale vyskytovali sa vo všetkých vzorkách oparu a tiež v niektorých dymových oblakoch. Častice s podobnou morfológiou a zložením pozorovali v kontinentálnom vzduchu nad Nemeckom. V niektorých vzorkách SAFARI sa vyskytli aj častice priemyselných znečisťujúcich látok, ako sú popolček a kovy; avšak relatívne početné koncentrácie týchto častíc boli také nízke, že sa dajú zanedbať. [22]

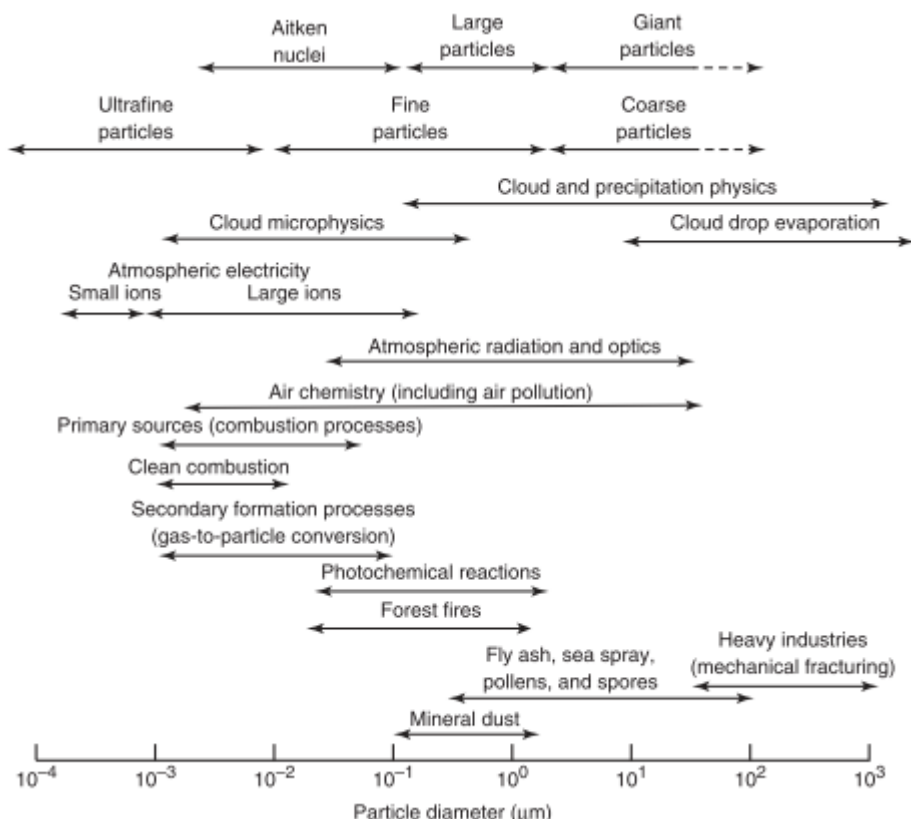


Obr. 2.13: Neidentifikované, pravdepodobne biologické častice z oparového prostredia a časť typického EDS spektra získaného z jednej takejto častice. [22]

2.2 Veľkosť

Ako už bolo spomenuté, dymové aerosóly obsahujú veľkú časť sadzí. Tieto častice pozostávajú z časti z agregátov a z časti z malých aerosólov, z ktorých (i) agregáty majú obvykle veľkosť väčšiu ako $1\text{ }\mu\text{m}$ a sú tvorené koalescenciou konečných alebo primárnych malých častíc s veľkosťou hlavne od 50 do 100 nm, a ii) malé aerosóly vykazujúce veľkosti, ktoré sú primárne menšie ako $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Ako už bolo spomenuté vyššie, častice sadzí sa často zhromažďujú v štruktúrach podobných reťazcom. To znemožňuje použitie modelov guľových častíc na odhadnutie ich radiačných vlastností, pretože komplexný index lomu sadzí sa líši v závislosti od jeho štruktúry a výrobného reťazca a predstavuje relatívne vysoké hodnoty jeho skutočnej časti pri viditeľnej a blízkej infračervenej vlne. - dĺžky sa pohybujú hlavne od 1,74 do 1,83 a hodnoty jeho imaginárnej časti sa zvyčajne blížia k 0,4–0,5, teda podstatne vyššie ako sú tie, ktoré sú typické pre námorný, minerálny prach a sekundárne vo vode rozpustné aerosóly.

Spaľovacie aerosóly produkované lesnými požiarimi majú veľkosť pohybujúcu sa v najväčšej časti od 10^{-3} do $10^{-1}\text{ }\mu\text{m}$ (viz. obr. 2.14). V skutočnosti spaľovacie procesy generujú všeobecne (i) veľmi vysokú koncentráciu malých častíc s $a < 0,2\text{ }\mu\text{m}$; ii) vysoký počet častíc v akumuláčnom režime s veľkosťami v rozmedzí od 0,2 do $1\text{ }\mu\text{m}$; iii) relatívne nízky počet hrubých častíc s veľkosťami pohybujúcimi sa od 1 do $2\text{ }\mu\text{m}$; a (iv) iba niekoľko častíc hrubého režimu s veľkosťami väčšími ako $2\text{ }\mu\text{m}$. [29]



Obr. 2.14: Rozsah velikosti aerosólových částic v atmosféře z lesných požiarov v porovnaní s ostatnými atmosférickými aerosólmi a ich úloha vo fyzike a chémii atmosféry. [29]

2.3 Zloženie

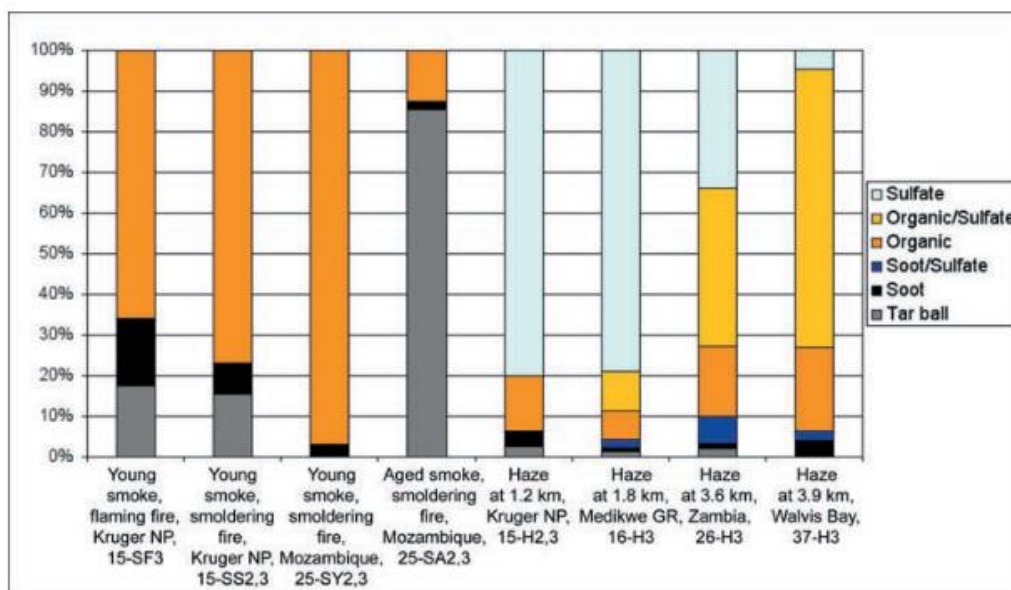
Vegetácia sa skladá prevažne z celulózy, hemicelulózy a lignínu a predstavuje hlavné palivo spotrebované pri spaľovaní prírodnej biomasy. To zapríčiňuje, že spaľovanie organických zložiek biomasy zahŕňa komplexnú sekvenciu fyzikálnych transformácií a chemických reakcií vrátane pyrolýzy, depolymerizácie, eliminácie vody, fragmentácie, oxidácie, zuhoľnatenia a prchavosti.

Počas skorších štádií spaľovania, ktoré sú známe ako horiace spaľovanie, uhl'ovodíky prchajúce z rozkladajúcej sa biomasy začnú rapídne oxidovať v plameni po zmiešaní so vzduchom. Keď tok týchto horľavých prchavých zlúčenín klesne pod kritickú hladinu, plameň vyhasína a začne dochádzať k tlejúcemu alebo žeravému horeniu. Tieto spaľovacie procesy, ktoré prebiehajú pri nízkych teplotách, zahŕňajú postupnú reakciu plynnej a pevnej fázy medzi kyslíkom a zvyškami reaktívneho zuhoľnatého dreva, čím emitujú veľké množstvo neúplne oxidovaných produktov pyrolýzy.

Mnohé z týchto zlúčenín majú dostatočne nízke tlaky pár nato, aby sa nachádzali v časticovej fáze po uvoľnení do okolitej atmosféry. Organická hmota často predstavuje hlavnú časť dymových aerosólov, niekedy predstavuje viac ako 90% z celkovej hmotnosti aerosólu, zatiaľ čo podiel vo vode rozpustných organických zlúčenín pozostáva z úplnej zmesi oksyločených látok získaných primárne zo spaľovania biomasy. Analýza z experimentu Safari v roku 2000 (viz. obr. 2.15) uskutočnenej v Južnej Afrike poskytla údaje o tom, že medzi prevládajúce zložky dymu z prirodzeného spaľovania biomasy patria tiež draselné soli, hlavne K_2SO_4 a KNO_3 , ktoré sú vysoko obsiahnuté v dlhšie pretrvávajúcich dymoch, a organické častice. Tento rozdiel naznačuje, že so starnutím dymu sa častice KCl z požiarov konvertujú na

K_2SO_4 a KNO_3 reakciami so sírou a dusíkatými látkami zo spaľovania biomasy ako aj z iných zdrojov.

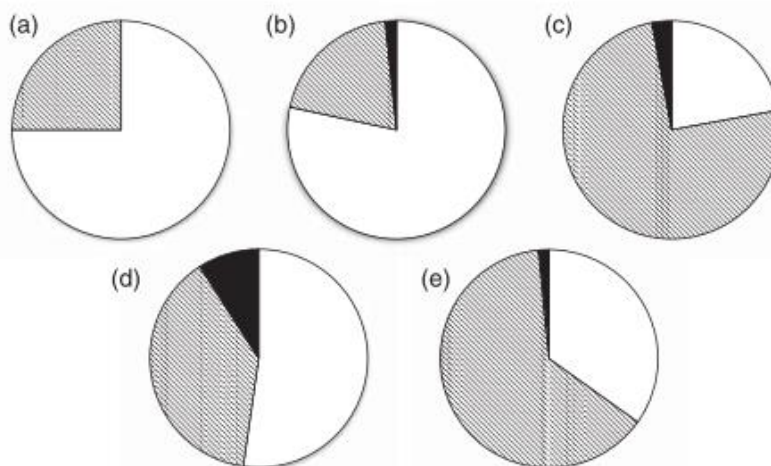
V dyme z horiacich trávnych porastov sa nachádza viac sadzí ako v prípade požiarov kríkov a dreva, v dôsledku prevládajúceho horiaceho spaľovania v požiaroch trávy. Vysoký výskyt organických častíc a rozpustných solí ovplyvňuje hygroskopické vlastnosti aerosólu spaľujúceho biomasu, čím ovplyvňuje aj potenciál týchto častíc pôsobiť ako kondenzačné jadrá (CCN). [29]



Obr. 2.15: Relatívna veľkosť koncentrácií hlavných typov častíc v rôznych typoch požiaru [22]

2.3.1 Primárne a sekundárne aerosóly

Atmosférické aerosóly (viz. obr. 2.16) sa tradične delia na primárne a sekundárne, kde sa termínom primárne označujú tie znečisťujúce látky emitované v atmosfére priamo v časticovej fáze, zatiaľ čo sekundárny aerosól identifikuje častice, ktoré sa tvoria v atmosfére chemickou a fyzikálnou transformáciou, chemickou reakciou v heterogénnej fáze, konverziou častíc v plynnej fáze, oxidácia v plynnej fáze a rozdeľovanie na už existujúce častice. Tento druh klasifikácie je užitočný na rozlíšenie tých druhov, ktorých koncentrácia je riadená emisiami, transportom a riedením od tých druhov, ktorých koncentrácia je riadená zložitejšími mechanizmami a súčasnou prítomnosťou rôznych chemických druhov, napríklad oxidantov a radikálových druhov. [29]



Obr. 2.16: Hmotnostné percentuálne rozdelenie PM_1 ($<1 \mu m$) častíc anorganických zlúčenín (biela), organických zlúčenín (šedá) a elementárneho uhlíka (EC) (čierna) v rôznych prostrediach: a) čisté morské prostredie; b) znečistené morské prostredie; c) aerosóly zo spálenej biomasy; d) kontinentálne znečistené regióny a e) odľahlé zalesnené oblasti [29]

2.4 Dopady na živé organizmy a životné prostredie

Vplyv plynných emisií zo spaľovania biomasy na človeka, zloženie atmosféry a klímy je veľmi výrazný. Spaľovanie biomasy je jedným z hlavných zdrojov atmosférických aerosólov, ktoré pozostávajú hlavne z malých častíc dymu obsahujúcich predovšetkým organické zlúčeniny a EC (elementárny uhlík), ktoré majú hlavne submikrónové veľkosti. To znamená, že veľká časť dymových častíc môže ľahko preniknúť do dýchacieho systému človeka a spôsobiť rôzne zdravotné problémy.

Väčšina z týchto submikrónových aerosólov sa vytvára rozsiahlym spaľovaním saván a lesnými požiarmi, ktoré sa vyskytujú počas obdobia sucha v Afrike, povodí Amazonky a juhozápadnej Ázie, čo môže tiež spôsobiť prudké zvýšenie koncentrácie ozónu na povrchu v regionálnom meradle, do takej miery, aby sa priblížila k úrovni koncentrácie O_3 nameranej v mestských priemyselných regiónoch, ktorá sa často pohybuje od 60 do 100 ppbv. Takéto častice lesného požiaru sa rýchlo zdvihnú do vysokých nadmorských výšok a prepravujú sa na veľké vzdialenosti, čo má zásadný vplyv na kvalitu ovzdušia, biogeochemické rozloženie živín a podnebie.

Klimatické účinky sú spojené hlavne so znateľným poklesom povrchovej odrazivosti a znížením jediného rozptylového albeda stĺpcových aerosólov, ktoré významne prispievajú k účinkom lokálneho otepľovania v atmosfére.

Dym má významné miestne účinky na životné prostredie: i) vyvoláva vážne choroby u ľudí, zvierat a rastlín; ii) pôsobí na albedo Zeme prostredníctvom usadzovania častíc sadzí na povrchu a to súčasne s výrazným znížením celkového jednorazového rozptylu albedo vzdušných aerosólov, čo môže následne vyvolať výrazné otepľovacie účinky v atmosfére; iii) spôsobuje zníženie miestnej a regionálnej viditeľnosti z dôvodu ich rozptylu svetla a absorpčných vlastností; iv) pôsobenie ako efektívne kondenzačné jadrá (CCN), čo je špecifický druh aerosólu, na ktorých je schopná kondenzovať vodná para, ktoré môžu významne modifikovať distribúciu veľkosti kvapôčok oblakov a charakteristiky odrazu oblačnosti; a (v) účinná zmena mikrofyzikálnych procesov v oblakoch, čo vedie k veľkým zmenám v zrážacích modeloch. V globálnom meradle sa odhaduje, že kombinované priame a nepriame radiačné

účinky vyvolané týmito aerosóly zodpovídají za čistou radiační sílu porovnatelnou s účinkami vyvolanými síranovými aerosóly. [29]

3 Výpočet emisných koncentrácií

Informácie o emisiách sú získavané v dvoch základných formách: a) emisnom pomere b) emisnom faktore. Tieto veličiny súvisia s emisiou konkrétneho druhu, ktorý je predmetom záujmu, s emisiou referenčného druhu, ako je CO₂ alebo CO (emisný pomer), alebo s množstvom spáleného paliva (emisný faktor). [1]

3.1 Emisné pomery

Emisné pomery sa získajú vydelením nadbytočných koncentrácií stopových druhov nameraných v kúdole dymu nadbytočnou koncentráciou súčasne nameraného referenčného plynu. napríklad CO₂ alebo CO. Na získanie „nadbytočných“ koncentrácií sa musia hodnoty okolitého pozadia odpočítať od hodnôt nameraných v dyme. Napríklad emisný pomer metylchloridu, CH₃Cl, k CO je :

$$ER_{CH_3Cl/CO} = \frac{\Delta CH_3Cl}{\Delta CO} = \frac{(CH_3Cl)_{dym} - (CH_3Cl)_{okolie}}{(CO)_{dym} - (CO)_{okolie}} \quad 3.1$$

Alternatívne je možné emisný pomer určiť ako regresný sklon koncentrácie druhu voči referenčnému druhu. Pre plyny sa emisné pomery zvyčajne vyjadrujú ako molárne pomery. Pre aerosóly sa emisné pomery najčastejšie udávajú v jednotkách hmotnostného aerosólu na kilogram CO₂-uhlík (g kg⁻¹ C (CO₂)). Najbežnejšie používanými referenčnými druhmi sú CO₂ a CO, ale používajú sa aj iné zlúčeniny, ako napríklad CH₄ a acetylén (C₂H₂).

Okrem praktických okolností, ako napríklad dostupnosť konkrétneho analyzátoru v danej štúdii, je výber CO alebo CO₂ ako referenčného plynu určený konečným cieľom analýzy a typom spaľovania (plameňom alebo tlením), z ktorého sa prednostne uvoľňuje pozorovaný druh.

Tlejúcim spaľovaním sa emituje predovšetkým CO, a je preto vhodným referenčným plynom pre iné druhy emitované hlavne počas tlenia. Tesné korelácie medzi plynmi pochádzajúcimi z tlenia s CO₂ majú tendenciu byť relatívne slabé, pretože relatívny podiel horenia v porovnaní s tlejúcim spaľovaním v rôznych požiaroch alebo dokonca v rôznych častiach toho istého ohňa vedie k variabilným pomerom stopového plynu k CO₂. Pre druhy súvisiace s tlením, ktoré obsahujú dusíkové alebo halogénové prvky, napríklad NH₃ alebo metylhalogenidy, závisí emisný pomer k CO tiež od zloženia paliva, t.j. obsahu dusíkatých alebo halogénových prvkov v palive.

Druhy pochádzajúce z plameňa dobre korelujú s CO₂, čo z nich robí zrejmy referenčný plyn pre tieto zlúčeniny. Pretože väčšina uhlíka z biomasy sa uvoľňuje z ohňa vo forme CO₂, umožňuje emisný pomer plynu vzhľadom k CO₂ odhad stopových emisií plynu z požiarov na základe množstva spálenej biomasy. Preto je tento pomer najvhodnejším parametrom pre regionálne alebo globálne odhady a v dôsledku toho aj druhy súvisiace s tlením často súvisia s CO₂ ako referenčným druhom. To je možné dosiahnuť buď výpočtom emisného pomeru priamo z regresného sklonu koncentrácie druhov ku koncentracii CO₂, alebo najskôr odvodením emisného pomeru ku CO a vynásobením priemerným emisným pomerom CO / CO₂ pre oheň.

V zásade je možné získať emisný pomer z jedného kúdolu dymu a okolitého prostredia. Avšak, v praxi sa niekoľko meraní zvyčajne spriemeruje alebo sa na odvodenie údajov používa metóda z kontinuálnych analyzátorov zastúpených v požiare alebo fáze požiaru. Pretože emisný pomer tlejúcich druhov k CO₂ alebo pomer druhov z horiacich plameňov k CO sa môže v priebehu požiaru veľmi líšiť je nevyhnutné, aby sa toto spriemerovanie vykonalo správne. Ku získaniu emisných pomerov pre celý oheň, sú možné dva prístupy: (1) Celkové množstvo stopových a referenčných druhov emitovaných počas horenia môže byť integrovaný a navzájom vydelený, alebo (2) priemer okamžitých emisných pomerov možno vypočítať, pri

ktorých sa jednotlivé merania vážia podľa množstva spáleného paliva v časovom intervale predstavovanom meraním. Tieto prístupy vyžadujú informácie, ktoré sú k dispozícii iba pri experimentálnych požiaroch v laboratóriu alebo iba v obmedzenej miere rozsahu v teréne. Pri meraniach lietadlom sa treba spoliehať na zmiešanie procesov v oblaku dymu na to aby sa dalo vykonať spriemerovanie. Toto vyžaduje, aby sa do dymu vnášali emisie z horenia aj tlenia a aby sa z oblaku odoberali reprezentatívne vzorky. Pozemný odber vzoriek má tendenciu nadmerne obsahovať tlejúce emisie, ktoré majú tendenciu byť emitované počas menej intenzívnych fáz požiaru, a preto zostávajú bližšie k zemi, zatiaľ čo vzorkovanie vzduchom môže mať sklon k emisiám z fázy horenia, ktoré stúpajú do vyšších nadmorských výšok. Pri výpočte priemerných emisných faktorov sme vychádzali z toho, že vzdušné merania predstavujú nestranný priemer emisií. Keď sa v pozemných štúdiách osobitne uvádzali emisie tlejúceho a horiaceho paliva, boli skombinované tak, aby predstavovali úplný oheň. Na tento účel sa buď použili údaje o podieloch paliva spálených v etapách tlenia a horenia uvedených v danej štúdii, alebo, ak tieto informácie neboli k dispozícii, typické hodnoty z iných štúdií o rovnakom type požiaru. [1]

3.2 Emisné faktory

Ďalším parametrom, ktorý sa často používa na charakterizáciu emisií z požiarov, je emisný faktor, ktorý je definovaný ako množstvo uvoľnenej zlúčeniny (M_X) na množstvo spotrebovaného suchého paliva ($M_{biomasa}$), vyjadreného v jednotkách $g.kg^{-1}$. Výpočet tohto parametra vyžaduje znalosť obsahu uhlíka v spaľovanej biomase a rozpočtu na uhlík v ohni; oba parametre je ťažké stanoviť v teréne na rozdiel od laboratórnych experimentov, kde sú ľahko zistiteľné. Celkové uvoľnené množstvo uhlíka sa zvyčajne odhaduje pripočítaním nameraných koncentrácií CO_2 , CO , uhl'ovodíkov a uhlíka vo forme častíc, ak sú tieto informácie k dispozícii. Emisný faktor potom možno vyjadriť ako :

$$E F_X = \frac{M_X}{M_{biomasa}} = \frac{M_X}{M_C} [C]_{biomasa} \quad 3.2$$

$$E F_X \cong \frac{[x]}{\Sigma([C_{CO_2}] + [C_{CO}] + [C_{CH_4}] + [C_{VOC}] + [C_{aerosol}] + \dots)} [C]_{biomasa}, \quad 3.3$$

kde M_C je množstvo emitovaného uhlíka, $[C]_{biomasa}$ je koncentrácia uhlíka v spálenej biomase, $[x]$ je koncentrácia druhov x v dyme a $[C_{CO_2}]$ atď. sú koncentrácie rôznych druhov uhlíka v dyme. Alternatívne možno uhlíkový rozpočet požiaru odhadnúť vynásobením CO_2 v dyme predpokladaným faktorom, ktorý predstavuje emisie uhlíka iné ako CO_2 (t.j. CO , uhl'ovodíky a aerosólový uhlík). Ak nie sú k dispozícii údaje o palive a zvyškoch na zemi, predpokladá sa obvykle obsah uhlíka v palive 45%, aby sa odvodili emisné faktory od emisných pomerov. [1]

4 Metódy analyzovania vzoriek biomasy

4.1 Extrakcia PAH

Metodika extrakcie a koncentrácie pre PAH z prírodných vzoriek životného prostredia boli nedávno preskúmané. Boli diskutované konvenčné metódy extrakcie rozpúšťadlom a boli preskúmané aj novšie metódy ako extrakcia pomocou mikrovlnnej rúry, extrakcia superkritickou tekutinou, zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom a extrakcia na pevnej fáze. Prehľad techník včasného oddeľovania, ako je stĺpcová chromatografia, papierová a tenkovrstvová chromatografia, gélová permeačná chromatografia, vysokoúčinná kvapalinová chromatografia a plynová chromatografia. Tiež sú tu preskúmané metódy detekcie hmotnostnej spektrometrie, nukleárnej magnetickej rezonancie a infračervenej spektrometrie a ultrafialovej absorpcie a luminiscenčnej spektroskopie. Veľmi nedávny prehľad rôznych chromatografických metód pre analýzu PAH vo vzorkách životného prostredia aktualizuje kvapalinovú chromatografiu (LC), GC, LC-GC a techniky superkritickej kvapalinovej chromatografie. Tieto metódy sa však zameriavajú iba na stanovenie PAH a nie všetkých ostatných organických zlúčenín, ktoré sú súčasťou extrakčných zmesí zo vzoriek životného prostredia (napr. dym). Pokiaľ je to užitočné, mali by sa priamo konzultovať experimentálne a analytické metódy použité v mnohých správach citovaných v tomto prehľade. [26]

4.2 Extrakcia a molekulárne analýzy

Extrakcia aerosólu alebo dymu s rozpúšťadlami, zmesami rozpúšťadiel alebo superkritickým oxidom uhličitým je preferovanou metódou, pretože vedie k minimálnej zmene polárnych zložiek, zabraňuje hydrolýze anhydridov, esterov atď. a je vysoko účinný pre väčšinu organických zlúčenín (dokonca aj cukrov). Iní pracovníci uvádzali priame odparovanie tepelnou desorpciou alebo rýchlou pyrolýzou organických zlúčenín z tuhých častíc do prístrojov GC, MS alebo GC – MS. Tieto metódy fungujú dobre pre neutrálne zlúčeniny (napr. uhlíkovodíky), mali by sa však pri analýze polárnych alebo labilných zlúčenín používať opatrne. [26]

4.3 Extrakcia a frakcionácia

Vzorky častíc dymu sa odoberajú filtráciou (kremeň alebo sklenené vlákno). Každý filter sa typicky extrahuje pomocou ultrazvukového miešania po dobu 20 minút s použitím 200 ml zmesi dichlórmétanu (CH_2Cl_2) a metanolu (3: 1 v / v). Rozpúšťadlové extrakty sa filtrujú za použitia filtračnej jednotky s filtrom so žihnaným skleneným vláknom na odstránenie nerozpustných častíc. Filtráty sa koncentrujú na rotačnej odparke a potom prúdom filtrovaného plynného dusíka. Alikvóty sa potom odoberajú na priamu plynovú chromatografiu - hmotnostnú spektrometriu (GC - MS) ako celkový extrakt a ako derivatizovaný (silylovaný) celkový extrakt. U niektorých vzoriek sa odoberie ďalší alikvotný podiel na derivatizáciu (metyláciu) a následnú frakcionáciu. Kyselina alkánová a fenolové skupiny sú metylované za použitia diazometánu v dietylérii pripraveného z prekursora N-metyl-N0-nitro-N-nitrózo-guanidínu. Tieto metylované extrakty sa separujú preparatívnou tenkovrstvovou chromatografiou (TLC) na doskách so silikagélom mobilnou fázou elučnej sústavy hexán: dietyléter (9: 1).

Tento postup umožňuje stanovenie chemických informácií o jednotlivých molekulárnych skupinách alebo sériách homológnych zlúčenín, ktoré nemusia byť detekované v dôsledku spoločného miešania v analýze celkovej extrakčnej zmesi pomocou GC – MS. Poskytuje tiež ďalšie chemické informácie o molekulárnej polarite alebo zložkách funkčných skupín, ktoré pomáhajú pri objasňovaní a identifikácii štruktúry.

Štyri frakcie odstránené z TLC platní typicky obsahujú nasledujúce triedy zlúčenín: (1) n-alkány, n-alkény a nasýtené a nenasýtené cyklické di- a triterpenoidové uhl'ovodíky, (2) n-alkanóny a polycyklické aromatické uhl'ovodíky, (3) n-alkánové kyseliny (ako metylestery) a nasýtené a nenasýtené di- a triterpenoidové ketóny a (4) n-alkanoly, steroly, terpenoly a polárne organické látky. Štvrtá frakcia, ako aj celkový extrakt, sa pred analýzou prevedú na trimetylsilylové deriváty reakciou s N, O-bis- (trimetylsilyl) tri-fluóracetamidom (BSTFA) plus 1% trimetylchlórsilánu asi 3 hodiny pri 70 ° C. [26]

4.4 Inštrumentálne analýzy

Určujú sa plynné emisie zo spaľovania biomasy. ťažené priamo v teréne alebo v laboratóriu na vzorkách. Prchavé organické zlúčeniny sa tiež analyzujú pomocou vzoriek zachytávaných v kanistroch pomocou GC a GC-MS.

Extrakty a frakcie z tuhých častíc sa analyzujú priamo kapilárnou GC-MS, obvykle pomocou kvadrupólového hmotnostného spektrometra pracujúceho v režime elektrónového nárazu pri 70 eV a spojeného s plynovou chromatografiou. GC je vybavený kapilárnou kolónou obvykle potiahnutou DB-5 (30 m - 0,25 mm, vnútorná hrúbka filmu, 0,25 mm) a prevádzkovaný pomocou teplotného programu nasledovne: udržiavajte pri 65 ° C 2 minúty, nábeh na 300 ° C rýchlosťou 6 ° C / min, udržiavajte izotermicky na 300 ° C počas 20 minút, s héliom ako nosným plynom. Niektoré vzorky je možné analyzovať aj vysokoteplotnou (HT) GC a vysokoteplotnou GC – MS pomocou kapilárnych kolón potiahnutých vysokoteplotnými fázami (napr. OV-1701-OH) a teplotami GC v peci na 400 ° C. , 1999). Aktuálne limity detekcie sú <1 ng pre hmotnostné spektrá s úplným skenovaním a <1 pg pre hmotnostnú spektrometriu s monitorovaním viacerých iónov. Identifikácie zlúčenín sú založené na porovnaní s autentickými štandardmi, retenčným časom GC, hmotnostnými spektrami literatúry a interpretáciou vzorcov hmotnostnej spektrometrickej fragmentácie.

Nové inštrumentálne metódy potenciálneho použitia v organickej analýze emisií spaľujúcich biomasu sú analýza špecifických izotopov zlúčeniny (CSIA) a datovanie uhlíka-14 s hmotnostnou spektrometriou urýchľovača (AMS). CSIA poskytuje izotopové zloženie uhlíka jednotlivých zlúčenín pri ich elúcii z GC kolóny. Uplatňujú sa tiež uhlíkové aj dusíkové izotopové zmesi pre frakcie organických látok v celkovom množstve. Metóda AMS na stanovenie obsahu ¹⁴C v organickej hmote sa použila na odlíšenie zložky od súčasnej biomasy v porovnaní s využitím fosílnych palív v mestských aerosóloch. AMS stanovenia obsahu ¹⁴C nemôžu odlíšiť priame emisie prírodného pozadia z vegetácie a organické látky od spaľovania vegetácie. [26]

5 Antropogénne a prírodné emisie spaľovanej biomasy

Profily spaľovania biomasy môžu byť výsledkom antropogénnych (spaľovanie odpadu) a biogénnych zdrojov (spaľovanie dreva), pričom separáciu týchto zdrojov je možné dosiahnuť špeciálnym určením niektorých anorganických a organických druhov okrem biomasy. Špecifikácia vo vode rozpustného iónu K^+ a elementárneho K je ďalšou stratégiou na zabránenie nesprávnej interpretácie rozdelenia zdrojov biomasy a priemyselných emisií. Levoglukózan a manózan sú organické druhy všeobecne uznávané ako markery spaľovania biomasy (viz. tab. 5.1), ktoré môžu pomôcť odlíšiť tento zdroj od iných zdrojov s podobnými chemickými profilmi, ako je spaľovanie odpadu a spekanie. Okrem toho môžu izotopové odtlačky uhlíka-14 (C^{14}) poskytovať dobrú separáciu biomasy z priemyselných zdrojov, pretože uhlík C^{14} má izotopový odtlačok ako funkciu veku paliva. Odtlačky izotopov uhlíka však nemusia pomôcť rozlíšiť niektoré podobné zdroje; napríklad oddelenie vozidiel od priemyselných profilov alebo oddelenie vozidiel na báze oleja od vozidiel na báze biopalív.

Sekundárne organické aerosóly možno rozlíšiť medzi biogénnymi a antropogénnymi zdrojmi charakterizáciou organických druhov, ako sú monoterpény a seskviterpény (biogénne), a organických kyselín získaných z aromatických uhl'ovodíkov, ktoré sú emitované spaľovaním a odparovaním paliva. Kombinované použitie špecifických organických markerov a analyzátorov s vysokým rozlíšením času môže navyše poskytnúť lepšie výsledky v separácii primárnych a sekundárnych aerosólov. [7]

5.1 Markery spaľovanej biomasy

Spaľovanie biomasy prispieva do atmosféry podobnými, ale odlišiteľnými zlúčeninami od emisií prirodzeného pozadia. Boli študované lipidové a molekulárne markerové zložky dymu zo spaľovania reprezentatívnych palív z biomasy (najmä hlavné vegetačné triedy, t.j. krytosemenné, nahosemenné a trávovité rastliny) z arktických, miernych a tropických klimatických oblastí. Medzi hlavné skupiny zlúčenín identifikovaných v dymových časticiach patria alkány, alkény, aldehydy, ketóny, mastné kyseliny, mastné alkoholy, metoxylfenoly, deriváty monosacharidov, fytosteroly, diterpenoidy, triterpenoidy a voskové estery, podobné iným zdrojom, ktoré prispievajú zaťaženiu aerosólom. Dominantnými zložkami spaľovania palív z biomasy sú monosacharidové deriváty štiepenia celulózy, fenoly štiepenia lignínu sprevádzané všeobecne menším množstvom alifatických a okysličených zlúčenín a terpenoidov z vegetačných voskov, živíc, gummy a iných biopolymérov. Pri spaľovaní uhlia (najmä lignitu a rašeliny) sa emitujú aj častice s charakteristickými stopovými látkami organických zlúčenín, ktoré sú špecifické pre daný zdroj. Organické stopovacie látky v dyme spaľujúcom biomasu sú celkovo viac zdrojovo špecifické a rozmanitejšie ako bežný anorganický stopovací draslík. [26]

5.1.1 Levoglukózan

Levoglukózan je ako indikátor spaľovania biomasy najrozšírenejší. Uvoľňuje sa pyrolýzou uhl'ohydrátov a škrobu prítomných v celulóze. Levoglukózan je preto ideálnym indikátorom pre vysoký emisný faktor a dlhšiu stabilitu v atmosfére. [9]

Celkový výsledok skúmania levoglukózanu na celom svete naznačuje, že bol maximálny v regiónoch s vysokým horením biomasy (napr. lesné požiare, vypaľovanie v poľnohospodárstve) a nižší v morských a polárnych oblastiach, kde horenie biomasy zriedka existuje. Samotné úrovne koncentrácie neposkytujú jasnú predstavu o druhu požiaru. Na prekonanie tohto problému sa preto ďalej analyzujú rôzne pomery vrátane L / M (levoglukózan / manózan) a L / OC (levoglukózan / organický uhlík), aby sa do istej miery zohľadnil typ biomasy.

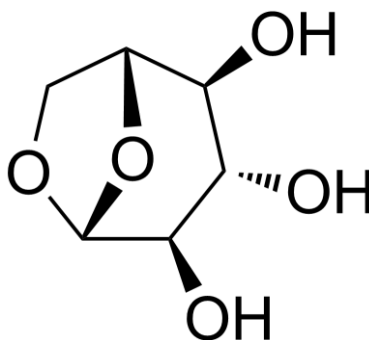
Pomery levoglukozánu s rôznymi značkovacími látkami / zložkami (bez obmedzenia na OC, manózan a galaktózan) sú najdôležitejšie pre získanie poznatkov o zdrojoch. Do úvahy sa musí brať aj zmena pomerov v čase kvôli starnutiu. S týmito poznatkami je už možno pomerne

presne odhadnúť pôvod požiaru, napr. rozlíšenie lesných požiarov od spaľovania poľnohospodárskych zvyškov.

Pôvodná koncentrácia levoglukózanu v zdroji emisií u kontrolovaného (uzavretý systém) či okolitého prostredia (otvorený systém) sa dá vypočítať presnejším meraním rozpadovej konštanty a času prepravy (t.j. starnutia). To závisí od niekoľkých vonkajších faktorov vrátane pH, RH, teploty a biologickej aktivity. [4]

Merania levoglukózanu v ľadovcoch a sedimentoch sa môžu použiť na rekonštrukciu paleohistorických záznamov o požiarnej aktivite a na kvantifikáciu emisií spaľovanej biomasy, avšak takáto analýza je vysoko ovplyvnená zasneženým povrchom, ktorý funguje ako aktívny fotochemický reaktor a takisto ako u ľadovcov, reaktivita a osud levoglukózanu na týchto povrchoch je málo preskúmaný. Levoglukózan môže byť dokonca konzumovaný mikróbmi žijúcimi v snehu a sedimentoch a táto interakcia takisto ešte nie je dostatočne vysvetlená. [9]

V súčasnosti je väčšina metód merania levoglukózanu založená na filtroch a vyvinutie vysoko efektívnych metód merania (napr. online a in-situ) s nízkymi nákladmi na kvantifikáciu levoglukózanu v rôznych matriciach životného prostredia by bolo výrazným krokom vpred pre detailnejšiu analýzu levoglukózanu. [4]



Obr. 5.1: Chemický vzorec levoglukózanu

5.2 Antropogénne aerosóly

Spaľovaním uhlia (lignit a rašelina) sa do atmosféry dostávajú emisie častíc prenášaných vzduchom, ktoré obsahujú prírodné aj tepelné produkty z organickej hmoty paliva. Medzi hlavné parametre užitočné pri identifikácii emisií uhoľného dymu patria: (1) pomer nevyriešených a vyriešených zložiek (U: R rozsah: 2,9–3,3), (2) distribúcie a množstvo aromatických molekulárnych markerov, konkrétne pikénu, alkylovaných pikénov a deriváty alkylhydropicénu, (3) 17a (H), 21b (H) -hopán až 22R-17a (H), 21b (H) -homohopánový index (tiež norhopán / homohopánový index) a (4) zdrojovo špecifické biomarkery, ktoré identifikujú uhoľný dym v okolitých aerosóloch. [26]

5.3 Prírodné aerosóly

Počet identifikovateľných organických zlúčenín spaľovaním biomasy je všeobecne veľký a niektoré hlavné zlúčeniny majú dlhšiu atmosférickú stabilitu ako iné. Dominujúcimi organickými zložkami týchto dymových častíc sú deriváty monosacharidov z tepelného rozkladu celulózy, fenoly z tepelného rozkladu lignínov, sprevádzané menším množstvom terpenoidov a lineárnych, alifatických a okysličených lipidov z vegetačných voskov, živíc, gúmy a iné biopolyméry.

Rôzne pomery hlavných molekulárnych skupín v dyme (napr. zlúčeniny lignínu typu vanillyl, syringyl a kumaryl z lignínu) a ďalších stopovacích látok biomarkerov sú užitočné na identifikáciu zdroja vegetácie, ktorý bol spálený. N-alkány, n-alk-1-eny, n-alkánové kyseliny, n-alkán-2-óny, n-alkanoly, PAH, levoglukozán a fytosteroly nie sú špecifické pre daný zdroj, pretože sa zvyčajne vyskytujú vo všetkých emisiách zo spaľovania biomasy.

Avšak, väčšina z týchto radov zlúčenín sú orientačné práve pre spaľovanie biomasy, ktoré sa v spojení s priamo emitovanými a tepelne zmenenými molekulárnymi markermi môžu použiť ako kľúčové stopovacie látky na hodnotenie a sledovanie emisií zo spaľovania konkrétnych palív z biomasy. [26]

Tab. 5.1: Markery spaľovanej biomasy a odpadu [3] [5] [6] [12] [23] [25] [27] [28] [33] [34] [35]

Zdroj	Referencie	Rok	Elementálny marker														Iónový marker			
Spaľovanie biomasy	Watson et al.	2002	OC	EC	K		Cl													
	Karnae et al.	2011	OC	EC	K															
	Choi et al.	2013	OC		K														NH ₄ ⁺	
	Banerjee et al.	2015	OC	EC	K															
	Kotchenruther	2016	OC	EC	K		Cl													
	Bhuyan et al.	2018	OC		K												SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻		
	Taghvaei et al.	2018			K			Mg			Ca						SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	
	Saggu and Mittal	2020			K		Cl													
	Galvão et al.	2019	OC		K		Cl													
Spaľovanie odpadu	SPECIATE 5.0	2019	OC	EC	K		Cl	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Cu				SO ₄ ²⁻		NH ₄ ⁺	
	Watson et al.	2008	OC	EC	K										Zn	As		Pb		
	Banerjee et al.	2015	OC	EC	K										Zn	As	Cr	Pb		NO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺
Zdroj	Referencie	Rok	Organický marker																	
Spaľovanie biomasy	Simoneit et al.	1999									Gal	Lev	Man							
	Wang et al.	2015		Ace					Flu			Lev	Man		Nap					
Spaľovanie odpadu	Banerjee et al.	2015			DBahA		Flt								Nap					

6 Experimentálne meranie reálneho spaľovania biomasy

Posledná kapitola sa bude zaoberať meraním a vyhodnocovaním reálneho spaľovania biomasy z experimentu uskutočnenom v domácom prostredí za pomoci optického spektrometra na detekciu veľkosti častíc Model 3330 (OPS – optical particle sizer). Spaľovacím palivom bola zmes nasekaných konárov a slamy v pomere 1:1 a meranie prebehlo v 8 rôznych bodoch. Merania sa vykonali vždy na miestach po smere vetru, proti smeru a po stranách v dvoch rôznych vzdialenostiach od ohniska, dokopy 8 odberných bodov. Každé meranie tvorilo 10 vzoriek, ktoré sa odobrali každých 30 sekúnd po dobu 5 minút. Na konci merania sa tak získalo dokopy 80 vzoriek, z ktorých sa už dali vyhodnotiť pomerne presné informácie o časticiach zo spaľovania biomasy. Okolité prostredie bolo zmerané taktiež po dobu 15 minút, počas ktorých sa odobralo 30 vzoriek.



Obr. 6.1: OPS zachytávajúci častice zo spaľovania

6.1 OPS spektrometer Model 3330

V tomto experimentálnom meraní bol použitý vysoko výkonný spektrometer na meranie optického priemeru aerosólov pre všeobecné použitie OPS spektrometer Model 3330. Tento model je schopný snímať častice s optickým priemerom od 0,3 do 10 μm . Disponuje dotykovým LCD displejom a funkciami ako spustenie, zastavenie a dĺžka merania. Taktiež pracuje s parametrami ako vstupný tlak, prietok a teplota. Priebeh procesu je zaznamenávaný na obrazovke v reálnom čase a užívateľ je schopný si prezerať informácie pre špecifický kanál prístroja, vrátane koncentrácie, veľkosti častíc a celkového počtu častíc. [20]

6.1.1 Ako pracuje spektrometer

Tento spektrometer pracuje na princípe optického odrazu od jednotlivých častíc. Častice sú osvetľované laserovým lúčom v tvare tenkého lúča sústredeného pod vstupnú trysku. Ako častice prechádzajú cez tento lúč svetla, rozptyľujú svetlo vo forme impulzov, ktoré sú súčasne počítané a rozdeľované podľa veľkosti.

Koncentrácia meraná OPS spektrometrom je citlivá na prietok, preto je prietok presne regulovaný na $1,0 \text{ l/min} \pm 5\%$. Je tu tiež oddelený plášťový prúd s prietokom $1,0 \text{ l/min}$, ktorý udržiava častice sústredené v snímanom objeme. Plášťový prúd je úplne uzavretý v rámci prístroja. Výstup z čerpadla je filtrovaný HEPA (*high efficiency particulate arrestance*, čiže

vysoko účinný filter vzduchových částic) filtrom a recirkulovaný späť do komory s cieľom zabezpečiť plášťový prúd. Dva tlakové prevodníky monitorujú prietok aerosólu a plášťového prúdu a upravujú napätie čerpadla na udržiavanie prietokov v rámci ich špecifikácií.

Impulzy částic sú roztriedené a rozdelené do 16 rôznych kanálov. Tieto kanály sú užívateľom konfigurovateľné, pričom je možné ich počet znížiť alebo zvýšiť na maximum 16 kanálov. Výšky impulzov sú priamo úmerné optickej veľkosti částic. Pomocou kalibrácie s využitím rozličných monodisperzných, jednotne guľatých polystyrénovo-latexových částic (PSL) sú rôzne výšky impulzov priradené rôznym veľkostiam částic.

Za ideálnych okolností bude len jedna částica v snímanom objeme v určitom čase. Avšak ak sa koncentrácia zvyšuje intenzívnejšie, bude sa v snímanom objeme nachádzať viac ako jedna částica. Keď sa tak stane, dôjde k poklesu účinnosti počítania částic a částice sú zaradené do chybných kanálov. Pred OPS sa bežne používajú zriedovače, majúce za cieľ znížiť koncentráciu na vstupe do prístroja. [20]



Obr. 6.2: Optical Particle Sizer

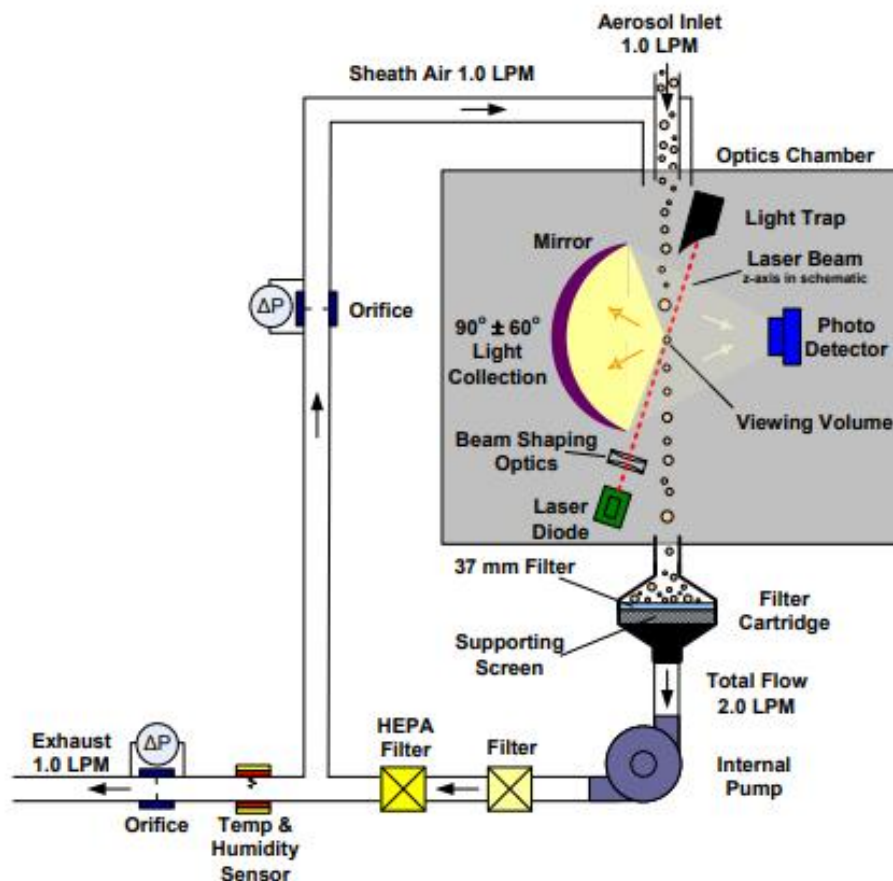
6.1.2 Princíp činnosti spektrometra

Optický spektrometer na meranie veľkosti částic Model 3330 (OPS) pracuje na princípe počítania jednotlivých částic. Využíva laser a detektor na detekovanie částic prechádzajúcich cez snímaný objem osvetlený laserom. Vzorkovaný prietok v prístroji je 1,0 l/min. Okrem toho je tu plášťový prúd s prietokom 1,0 l/min privádzaný z výstupu čerpadla. Takto je plášťový prúd interne cirkulovaný z čerpadla.

Plášťový prúd udržiava částice sústredené pozdĺž laserového lúča a tiež zabraňuje kontaminácii optiky. Optika na tvarovanie lúča sústreďuje laserový lúč a konvertuje ho na tenký lúč s maximálnou intenzitou pozdĺž lúča s částicami. Snímaný objem sa vytvára priesečníkom laserového lúča s částicami. Regulácia prietoku sa zavedie zmeraním poklesu tlaku pozdĺž dvoch cloniek, jednej v prúde vzorky a druhej v prúde plášťa. Avšak prúd v plášti je iba monitorovaný a nie je možné ho regulovať.

Částice prechádzajú cez lúč a svetlo odrazené částicami je zachytávané na eliptickom zrkadle a sústredené na fotodetektor. Prebytočné laserové svetlo je sústredené na svetelnú pascu alebo laserovú klapku. Maximálny rozmer částice, ktorý je možné zaznamenať, je 10 μm. Částice nad 10 μm budú počítané, nie však rozdelené podľa veľkosti.

Částice vystupující z komory sú zachytávané na gravimetrickom filtri. Filter je vyberateľný a vzorkovaný aerosól sa môže použiť na chemickú analýzu po odobratí vzorky. Čerpadlo je chránené pred časticami kazetovým filtrom. Za čerpadlom sa nachádza hrubý filter a HEPA filter. [20]

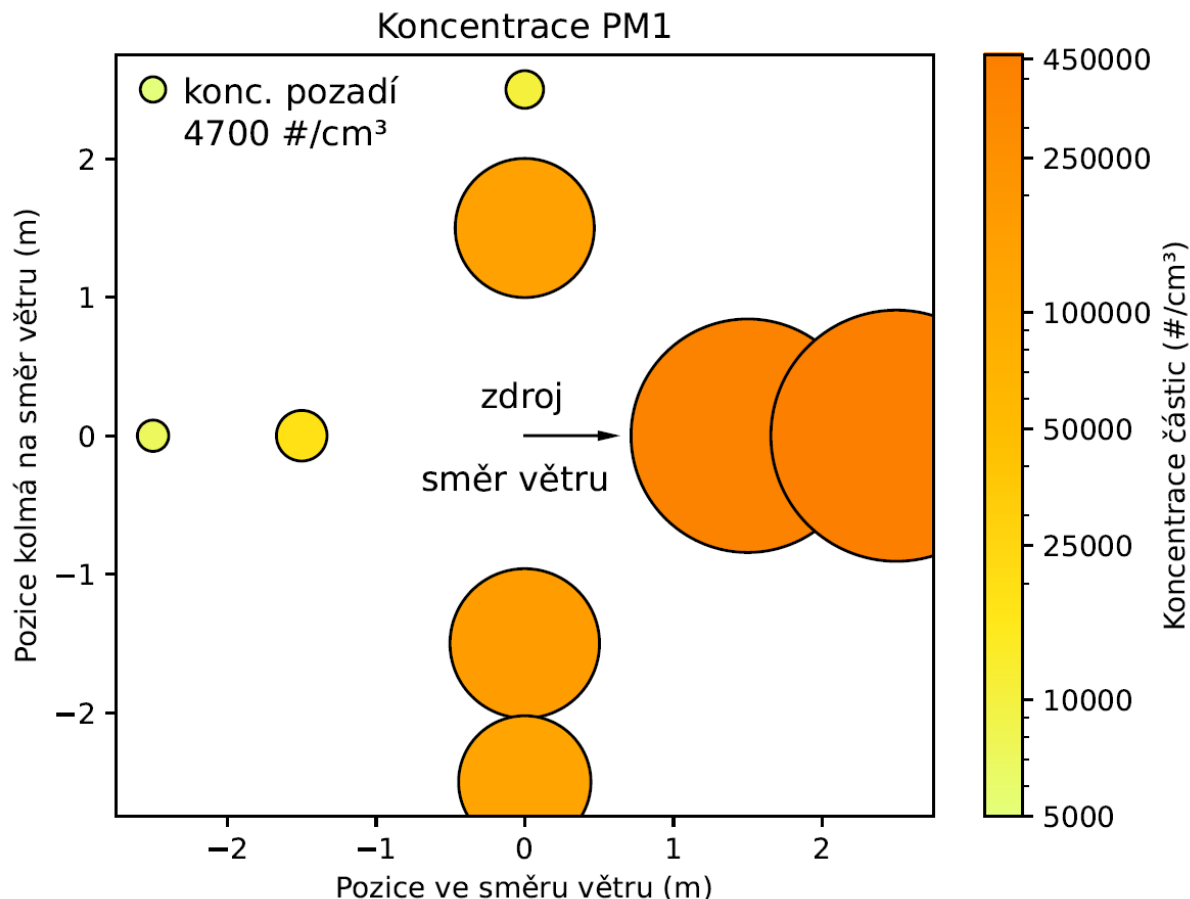


Obr. 6.3: Princíp OPS [20]

6.2 Meranie častíc zo spaľovania biomasy z domáceho prostredia

V tomto experimente sme zisťovali koncentráciu jemných PM_{10} a hrubších častíc od 1 do $10 \mu m$ zo spaľovania biomasy, ktorá sa skladala zo zmesi konárov a slamy. Zariadenie malo 10 minút pred samotným meraním spaľovacích častíc spustené nasávanie čerstvého vzduchu, aby bol prístroj pred meraním správne prečistený.

Meranie sa uskutočnilo 18.5.2021 od 17:00 do 18:00 na dedine. Kvalita ovzdušia bola veľmi dobrá a fúkal severozápadný vietor s rýchlosťou 2 km/h. Údaje boli zozbierané v 16 kanáloch, ktoré boli v grafoch priradené k dvom skupinám. Prvá skupina obsahovalo údaje o časticiach v kanáloch menších ako $1 \mu m$ a druhá skupina v sebe obsahovala údaje z kanálov $1 - 10 \mu m$. Samotné grafy potom obsahovali informácie o koncentráciách častíc týchto dvoch skupín, kde jednotlivé kruhy znázorňujú pomerný povrch nameraných častíc.

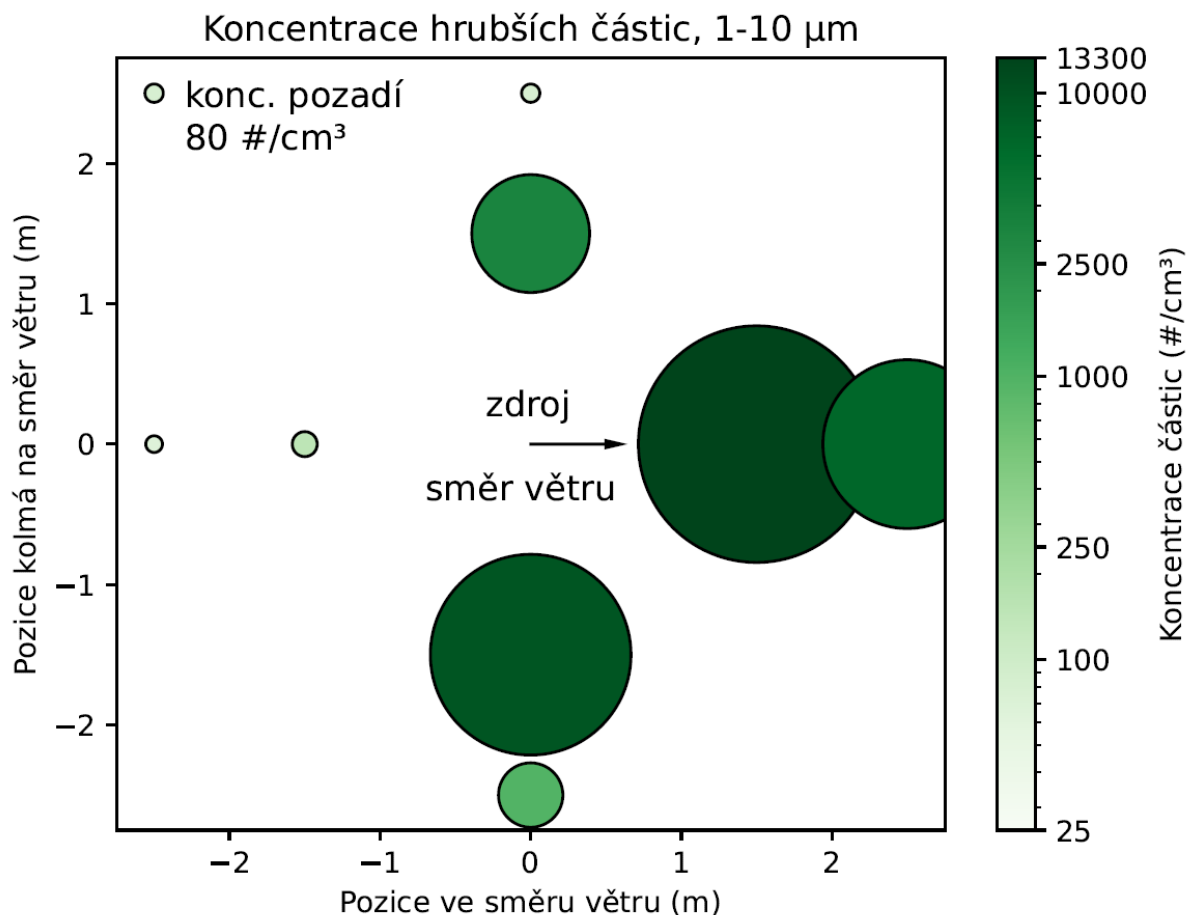


Graf 6.1: Koncentrácia častíc spaľovanej biomasy < 1 μm

V grafe 6.1 môžeme pozorovať koncentráciu jemných častíc, ktorá bola čiastočne ovplyvnená vetrom, ktorý bol západný až severozápadný a to malo za následok, že najviac častíc sa nameralo na východnej strane a druhá najvyššia koncentrácia bola na južnej strane. Avšak, na stranách, kde fúkal vietor a bolo zachytávaných najviac jemných častíc, boli koncentrácie dosť podobné aj vzhľadom na rozdielnu vzdialenosť od ohniska. Toto môže byť zapríčinené mechanizmom difúzie, keďže jemnejšie častice sa dokážu preniesť cez väčšie vzdialenosti, vďaka ich schopnosti ľahšieho prenikania do častíc vzduchu.

Dalo sa tiež pozorovať, že jemné častice mali zvýšenú koncentráciu oproti pozadiu aj proti vetru, práve vďaka difúzii, ktorá zabezpečila účinnejšie premiešanie jemných častíc so vzduchom priamo nad ohniskom ako u hrubších častíc. Koncentrácia jemných častíc na ľavej strane po smere vetra bola taktiež zvýšená v najbližšej vzdialenosti 1,5 m, čo mohlo byť spôsobené väčšími kúdolmi dymu po smere vetra, ktoré mohli byť zachytené prístrojom aj na tejto strane.

V pozadí, ktorého koncentrácia je znázornená v ľavom hornom rohu grafov, sa nachádzalo približne 4700 PM_{10} častíc na cm^3 a samotná koncentrácia PM_{10} spaľovaných častíc bola oproti nej po smere vetra skoro 100x vyššia s maximálnymi hodnotami až 450 000 jemných častíc na cm^3 . Graf 6.1 jednoznačne ukazuje, že zo spaľovania biomasy sa vylučuje najviac častíc s veľkosťou < 1 μm .



Graf 6.2: Koncentrácia častíc spaľovanej biomasy $1 \mu\text{m} < PM < 10 \mu\text{m}$

Z grafu 6.2 sme zistili, že koncentrácia hrubších častíc je rádovo menšia ako tých jemnejších, ale v porovnaní s koncentráciou pozadia je stále niekoľkonásobne vyššia. Rovnako ako u jemných častíc, je priamo ovplyvnená smerom vetra, ale vzdialenosť od ohniska tu zohrávala už väčšiu úlohu, čo je s najvyššou pravdepodobnosťou spôsobené väčšou hmotnosťou a aerodynamickým priemerom hrubých častíc a tým pádom horšou schopnosťou difundovať do častíc vzduchu.

V porovnaní s okolitým prostredím bola koncentrácia týchto hrubších častíc v najfrekvencovanejšom mieste, ktorým bol bod po vetre vo vzdialenosti 1,5 m, až 166x vyššia s maximálnymi hodnotami okolo 13 000 častíc na cm³. Rozloženie koncentrácií po stranách vo vzdialenosti 1,5 m je porovnateľné ako u jemných častíc, ale rozdiel oproti jemným časticiam je v tom, že vo vzdialenosti 2,5 m je vidieť ako so zvyšujúcou sa vzdialenosťou od ohniska, klesá aj koncentrácia hrubších častíc, keďže sa rýchlejšie usádzajú na zemský povrch.

Tieto grafy experimentálne ukázali, že spaľovanie biomasy vykazuje zvýšené množstvá emitovania častíc rôznych veľkostí do ovzdušia ale aj vplyv difúzie na prenos častíc prostredím.

ZÁVER

Účelom tejto práce bolo nazrieť hlbšie do submikrónového sveta týchto nebezpečných častíc, ktorých koncentrácia sa žiaľ vo svete neustále zvyšuje. Preto je prvá kapitola venovaná svetovým požiarom a ich celkovým príspevkom do atmosféry každý rok. Podrobne bola popísaná aj samotná typológia týchto častíc a jej dopady. Taktiež boli popísané postupy ako získať informácie o emisiách pomocou výpočtov a laboratórnych metód. Dôležitou kapitolou o markeroch bol vysvetlený princíp rozlišovania prirodzených a antropogénnych emisií, kde hlavnú úlohu zohráva najrozšírenejší organický marker levoglukózan. Posledná kapitola bola venovaná reálnemu experimentu spaľovania biomasového paliva, vďaka ktorému sme zistili, že koncentrácie jemných častíc z horiacej biomasy sú neporovnateľne vyššie oproti okolitému vzduchu.

Emisie zo spaľovania biomasy sa stávajú čoraz väčším predmetom skúmania v dnešnej dobe. Dalo by sa povedať, že dôsledky globálneho otepľovania už neovplyvňujú len životné prostredie, ale aj samotného človeka a jeho zdravie prostredníctvom nárastu emisií horenia prirodzenej biomasy na celej Zemi. Pomocou dosiahnutých experimentálnych výsledkov o emisiách vznikajúcich pri horení biomasy je možno s určitosťou povedať, že tento zdroj patrí medzi najväčších kontribútorov častíc PM_1 do atmosféry, ktoré sú najnebezpečnejším typom častíc pre človeka, keďže sú schopné sa dostať do najhlbších častí pľúc a dokonca aj do krvného obehu, čo spôsobuje radu rôznych chorôb. Zvyšujúce sa percento jemných častíc v ovzduší, je len jeden z mnohých dôsledkov globálneho otepľovania. Je preto dôležité, aby sa globálne otepľovanie nebralo na ľahkú váhu, ale aby sme sa jeho účinky v najbližších rokoch snažili čo najviac obmedziť.

ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮV

- [1] ANDREAE, M. O. a P. MERLET. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles* [online]. 2001, **15**(4), 955-966 [cit. 2021-03-03]. ISSN 08866236. Dostupné z: doi:10.1029/2000GB001382
- [2] ANDREAE, M.O. a D. ROSENFELD. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews* [online]. 2008, **89**(1-2), 13-41 [cit. 2021-5-20]. ISSN 00128252. Dostupné z: doi:10.1016/j.earscirev.2008.03.001
- [3] BANERJEE, Tirthankar, Vishnu MURARI, Manish KUMAR a M.P. RAJU. Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario. *Atmospheric Research* [online]. 2015, **164-165**, 167-187 [cit. 2021-5-20]. ISSN 01698095. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosres.2015.04.017
- [4] BHATTARAI, Hemraj, Eri SAIKAWA, Xin WAN, et al. Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives. *Atmospheric Research* [online]. 2019, **220**, 20-33 [cit. 2021-5-3]. ISSN 01698095. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosres.2019.01.004
- [5] BHUYAN, Pranamika, Pratibha DEKA, Amit PRAKASH, S. BALACHANDRAN a Raza Rafiqul HOQUE. Chemical characterization and source apportionment of aerosol over mid Brahmaputra Valley, India. *Environmental Pollution* [online]. 2018, **234**, 997-1010 [cit. 2021-5-20]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2017.12.009
- [6] GALVÃO, Elson Silva, Neyval Costa REIS, Ana Teresa LIMA, Richard Michael STUETZ, Marcos Tadeu D'AZEREDO ORLANDO a Jane Meri SANTOS. Use of inorganic and organic markers associated with their directionality for the apportionment of highly correlated sources of particulate matter. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **651**, 1332-1343 [cit. 2021-5-20]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.263
- [7] GALVÃO, Elson Silva, Rita DE CASSIA FERONI a Marcos Tadeu D'AZEREDO ORLANDO. A review of the main strategies used in the interpretation of similar chemical profiles yielded by receptor models in the source apportionment of particulate matter. *Chemosphere* [online]. 2021, **269** [cit. 2021-5-3]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128746
- [8] GARDNER, Chester S., Alan Z. LIU, D. R. MARSH, Wuhu FENG a J. M. C. PLANE. Inferring the global cosmic dust influx to the Earth's atmosphere from lidar observations of the vertical flux of mesospheric Na. *Journal of Geophysical Research: Space Physics* [online]. 2014, **119**(9), 7870-7879 [cit. 2021-5-20]. ISSN 21699380. Dostupné z: doi:10.1002/2014JA020383
- [9] GONG, S. L. Canadian Aerosol Module (CAM): A size-segregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models 2. Global sea-salt aerosol and its budgets. *Journal of Geophysical Research* [online]. 2002, **107**(D24) [cit. 2021-5-20]. ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/2001JD002004
- [10] HAND, J. L., W. C. MALM, A. LASKIN, et al. Optical, physical, and chemical properties of tar balls observed during the Yosemite Aerosol Characterization Study. *Journal of Geophysical Research* [online]. 2005, **110**(D21) [cit. 2021-03-11]. ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/2004JD005728
- [11] HOBBS, P.V. (2000) Introduction to Atmospheric Chemistry, Cambridge University Press, New York, p. 182. [cit. 2021-5-20]. Dostupné z: [http://www.uvm.edu/~gpetrucc/courses/chem196/Textbooks/Introduction%20to%20Atmospheric%20Chemistry%20by%20Peter%20V.%20Hobbs%20\(z-lib.org\).pdf](http://www.uvm.edu/~gpetrucc/courses/chem196/Textbooks/Introduction%20to%20Atmospheric%20Chemistry%20by%20Peter%20V.%20Hobbs%20(z-lib.org).pdf)

- [12] CHOI, Jong-kyu, Jong-Bae HEO, Soo-Jin BAN, Seung-Muk YI a Kyung-Duk ZOH. Source apportionment of PM_{2.5} at the coastal area in Korea. *Science of The Total Environment* [online]. 2013, **447**, 370-380 [cit. 2021-5-20]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2012.12.047
- [13] CHUNG, Serena H. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research* [online]. 2002, **107**(D19) [cit. 2021-5-20]. ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/2001JD001397
- [14] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001) Climate Change 2001. The Scientific Basis (eds J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson), Cambridge University Press, Cambridge and New York, p. 881. [cit. 2020-5-20]. Dostupné z: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WGI_TAR_full_report.pdf
- [15] JAENICKE, R. Abundance of Cellular Material and Proteins in the Atmosphere. *Science* [online]. 2005, **308**(5718), 73-73 [cit. 2021-5-20]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1106335
- [16] KARNAE, Saritha a Kuruvilla JOHN. Source apportionment of fine particulate matter measured in an industrialized coastal urban area of South Texas. *Atmospheric Environment* [online]. 2011, **45**(23), 3769-3776 [cit. 2021-5-20]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2011.04.040
- [17] KOTCHENRUTHER, Robert A. Source apportionment of PM_{2.5} at multiple Northwest U.S. sites: Assessing regional winter wood smoke impacts from residential wood combustion. *Atmospheric Environment* [online]. 2016, **142**, 210-219 [cit. 2021-5-20]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2016.07.048
- [18] LI, Jia, Mihály PÓSFAL, Peter V. HOBBS a Peter R. BUSECK. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, Compositions and aging of inorganic particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* [online]. 2003, **108**(D13), n/a-n/a [cit. 2021-03-11]. ISSN 01480227. Dostupné z: doi:10.1029/2002JD002310
- [19] LIAO, Hong. Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model. *Journal of Geophysical Research* [online]. 2003, **108**(D1) [cit. 2021-5-20]. ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/2001JD001260
- [20] Optical particle sizer spectrometer model 3330: Operation and service manual [online]. U. S. A: TSI Incorporated, 2013 [cit. 2020-5-17]. Dostupné z: https://www.kenelec.com.au/wp-content/uploads/2016/06/TSI_3330_Opticle_Particle_Sizer_Manual.pdf
- [21] PLANE, John M. C. Cosmic dust in the earth's atmosphere. *Chemical Society Reviews* [online]. 2012, **41**(19) [cit. 2021-5-20]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/c2cs35132c
- [22] PÓSFAL, Mihály, Renáta SIMONICS, Jia LI, Peter V. HOBBS a Peter R. BUSECK. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* [online]. 2003, **108**(D13), n/a-n/a [cit. 2021-03-11]. ISSN 01480227. Dostupné z: doi:10.1029/2002JD002291
- [23] SAGGU, Gurpreet Singh a Susheel Kumar MITTAL. Source apportionment of PM₁₀ by positive matrix factorization model at a source region of biomass burning. *Journal of Environmental Management* [online]. 2020, **266** [cit. 2021-5-20]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2020.110545

- [24] SEINFELD, John H., Spyros N. PANDIS a Kevin NOONE. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. *Physics Today* [online]. 1998, **51**(10), 88-90 [cit. 2021-5-20]. ISSN 0031-9228. Dostupné z: doi:10.1063/1.882420
- [25] SIMONEIT, B.R.T., J.J. SCHAUER, C.G. NOLTE, D.R. OROS, V.O. ELIAS, M.P. FRASER, W.F. ROGGE a G.R. CASS. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* [online]. 1999, **33**(2), 173-182 [cit. 2021-5-20]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(98)00145-9
- [26] SIMONEIT, Bernd R.T. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* [online]. 2002, **17**(3), 129-162 [cit. 2021-03-05]. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/S0883-2927(01)00061-0
- [27] Speciate Version 5.0 Database Development Documentation, 2019 [cit. 2021-5-20]. Dostupné z: https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-07/documents/speciate_5.0.pdf
- [28] TAGHVAEE, Sina, Mohammad H. SOWLAT, Amirhosein MOUSAVI, Mohammad Sadegh HASSANVAND, Masud YUNESIAN, Kazem NADDAFI a Constantinos SIOUTAS. Source apportionment of ambient PM_{2.5} in two locations in central Tehran using the Positive Matrix Factorization (PMF) model. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, **628-629**, 672-686 [cit. 2021-5-20]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.096
- [29] TOMASI, C., FUZZI, S., & KOCHANOVSKIJ, A. A. (2017). *Atmospheric aerosols: Life cycles and effects on air quality and climate*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA.
- [30] TSIGARIDIS, K., M. KROL, F. J. DENTENER, Y. BALKANSKI, J. LATHIÈRE, S. METZGER, D. A. HAUGLUSTAINE a M. KANAKIDOU. Change in global aerosol composition since preindustrial times. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. 2006, **6**(12), 5143-5162 [cit. 2021-5-20]. ISSN 1680-7324. Dostupné z: doi:10.5194/acp-6-5143-2006
- [31] United Nations (1979) Fine Particulate Pollution, Pergamon Press, New York. [cit. 2021-5-20]. Dostupné z: <https://digitallibrary.un.org/record/602181>
- [32] VAN DER WERF, G. R., J. T. RANDERSON, L. GIGLIO, et al. Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009). *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. 2010, **10**(23), 11707-11735 [cit. 2021-03-25]. ISSN 1680-7324. Dostupné z: doi:10.5194/acp-10-11707-2010
- [33] WANG, Qiong Qiong, X.H. Hilda HUANG, Ting ZHANG, et al. Organic tracer-based source analysis of PM_{2.5} organic and elemental carbon: A case study at Dongguan in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment* [online]. 2015, **118**, 164-175 [cit. 2021-5-20]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2015.07.033
- [34] WATSON, John G, Tan ZHU, Judith C CHOW, Johann ENGELBRECHT, Eric M FUJITA a William E WILSON. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* [online]. 2002, **49**(9), 1093-1136 [cit. 2021-5-20]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/S0045-6535(02)00243-6
- [35] WATSON, John G., L.-W. ANTONY CHEN, Judith C. CHOW, Prakash DORAISWAMY a Douglas H. LOWENTHAL. Source Apportionment: Findings from the U.S. Supersites Program. *Journal of the Air & Waste Management*

- Association [online]. 2012, **58**(2), 265-288 [cit. 2021-5-20]. ISSN 1096-2247. Dostupné z: doi:10.3155/1047-3289.58.2.265
- [36] ZENDER, Charles S. Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *Journal of Geophysical Research* [online]. 2003, **108**(D14) [cit. 2021-5-20]. ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/2002JD002775

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

Symbol	Veličina	Jednotka
Δt_L	atmosférická životnost aerosólových částic	s
ϕ_e	roční globální tok emisí množství aerosólových částic (merané v Tg za rok)	Tg yr ⁻¹
a	„Ekvivalentný“ priemer aerosólovej častice, o ktorej sa predpokladá, že má guľovitý tvar	μm

Skratka	Význam
AMS	hmotnostná spektrometria urýchľovača
BC	čierny uhlík
CCN	kondenzačné jadrá
CSIA	analýza špecifických izotopov zlúčeniny
DB-5	typ chromatografického obalu
EC	elementárny uhlík
EDS	energeticky disperzná röntgenová spektroskopia
EELS	spektroskopia straty elektrónovej energie
GC	plynová chromatografia
GC-MS	plynová chromatografia s hmotnostným spektrometrom
HRTEM	transmisný elektrónový mikroskop s vysokým rozlíšením
LC	kvapalinová chromatografia
LC-GC	kvapalinovo-plynová chromatografia
MS	hmotnostná spektrometria
NMHC	nemetánové uhl'ovodíky
OA	organický aerosól
OC	organický uhlík
OP/I	organické častice s alebo bez anorganických inklúzií
PAH	polyaromatické uhl'ovodíky
PBAP	primárne biogénne aerosólové častice
SAED	difrakcia vybranej oblasti
SEM	skenovací elektrónový mikroskop
SOA	sekundárny aerosól
TB	dechtové guľôčky
TEM	transmisný elektrónový mikroskop
TLC	chromatografia na tenkej vrstve
VOC	prchavé organické zlúčeniny